



# Membrane duale de reformage et de filtration pour la production d'hydrogène par réaction de craquage de méthane

Julien Hafsaoi

## ► To cite this version:

Julien Hafsaoi. Membrane duale de reformage et de filtration pour la production d'hydrogène par réaction de craquage de méthane. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009. Français. NNT : 2009ENMP1638 . tel-00425050

**HAL Id: tel-00425050**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00425050>**

Submitted on 19 Oct 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.











---

*A mon papa, Mohsen*



Je souhaite remercier, en premier lieu, l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de contribuer à l'évaluation de ce travail de thèse: Monsieur Michel Cassir d'en avoir accepté la présidence, Messieurs Jean-Paul Boudou et Olivier Joubert pour leurs rapports complets et intéressants sur ces travaux, Madame Lefebvre-Joud et Monsieur Dominique Jeulin pour leurs expertises lors de la discussion qui a suivi la soutenance de thèse.

Je remercie particulièrement Madame Ana Serond, à qui je ne peux m'empêcher d'associer Monsieur Jean-François Hochepped du L.S.C.P.I pour leur accueil et les moyens mis à ma disposition durant ces trois ans. Merci de m'avoir initié aux techniques de co-précipitations, de m'avoir accompagné sur une grande partie de ce travail et de m'avoir fait profiter de vos idées et de votre expérience.

Je remercie, également, Monsieur Yann Bultel, qui a été le professeur au sein de l'E.N.S.E.E.G qui m'a initié au Génie des Procédés ; Je n'oublie pas que c'est également, grâce à vous, que j'ai pu entrer dans la communauté des piles à combustible à travers le stage de P.F.E que j'ai effectué sous votre responsabilité.

Enfin, un grand merci à Monsieur Alain Thorel, directeur de cette thèse. Merci pour avoir placé ta confiance en moi dans la conduction de ces travaux, de m'avoir épaulé durant ces trois ans passés en ta compagnie. J'espère qu'à l'issue de cette collaboration, je suis devenu, comme tu le souhaitais, plus optimiste et moins « aride »...

Mes remerciements vont également à l'ensemble des personnes qui ont contribué au projet : Pile à Combustible et Production d'Hydrogène dans lequel s'inscrit cette thèse, en particulier les coordinateurs: Messieurs Patrick Achard et Christian Beauger.

Sans certaines rencontres, cette thèse n'aurait jamais pu aboutir aux résultats présentés dans ce manuscrit. Il me tient à cœur, à travers ces quelques lignes, de leur rendre hommage pour leur aide inestimable.

Ainsi, je voulais remercier très chaleureusement Farida Darkrim et Benno Weinberger du L.I.M.H.P. Merci pour votre aide, votre disponibilité, votre gentillesse et votre bonne humeur. Cela était un réel plaisir de travailler avec vous, j'espère que la réciprocité est vraie. Les résultats obtenus via cette collaboration sont ceux dont je suis le plus fier. Bonne continuation à vous deux.

Je voulais également saluer Geoffroy Gadacz des Mines de Saint Etienne, qui m'a donné de son précieux temps pour caractériser mes membranes de reformage. Je n'oublie pas que les premières caractérisations de production d'hydrogène sur mes échantillons se sont déroulées sur ton pilote.

Cette thèse est, avant tout, le fruit d'un travail d'équipe. Grâce à ces travaux, j'ai pu rencontrer des personnes qui m'ont aidé, soutenu et qui sont devenues, par la suite, des amis. Certaines idées développées dans ce manuscrit sont issues directement d'une discussion avec elles autour d'un café, d'un banc de coulage ou d'un microscope. Ainsi, ma plus profonde reconnaissance va vers les « anciens » du groupe MIC: René (as-tu enlevé cette quatrième étoile de ton maillot ?), Arnaud (la dernière fois que j'ai gagné à PES, c'était contre toi, quand est ce que tu passes à Grenoble ?), Arthur (bravo, tu as enfin gagné Roland Garros !) et Rémi (dorénavant, je milite pour que le biathlon soit reconnu à sa juste valeur !). Je vous souhaite à tous les quatre toute la réussite que vous méritez dans vos vies respectives.

Je tiens également à mentionner les « nouveaux » du groupe MIC : Anthony, Joao et Régis. Vous m'avez été d'une aide précieuse au cours des derniers mois de cette thèse.

Je voulais également remercier les permanents du C.D.M qui m'ont aidé et formé à certaines techniques de caractérisation. Ainsi, je rends hommage au travail et à la gentillesse de François Grillon (merci de ton aide, de ta disponibilité et de ta patience dans mes clichés M.E.B), Daniel Pachoutinsky alias « Pachou » pour son aide précieuse sur les caractérisations D.R.X, Yves Favry, Sylvain Gaillieue, Jean-Christophe Teissedre (merci pour le méthane !!), Joseph Valy pour tous les « coups de mains » donnés lorsque j'en avais besoin.

Les travaux de recherche menés au cours d'une thèse ne sont pas les seuls problèmes qu'un thésard peut rencontrer au cours de son doctorat. En effet, viennent s'y ajouter des contretemps administratifs divers et variés. Heureusement, le C.D.M a pu ou peut encore compter sur des personnes qui m'ont soutenu tout au long de ces trois années. A ce titre, Je voulais donc souligner et remercier le formidable travail effectuée par Liliane Locicéro, Isabelle Olzenski et Konaly Sar.

Au cours de ces trois ans de thèse passés au C.D.M, j'ai pu rencontrer de nombreuses personnes (thésards, masters, stagiaires), je voulais les remercier pour les bons moments passés ensemble, en espérant qu'il y en aura d'autres. Donc un grand merci à: Laetitia, Marion C., Geoffroy, Arnaud, Gilles, Serge, Guillaume, Valérie, Olivier A., Marion G., Mark, Pierre, Henry, Bastien, Simon, Barbara, Mathieu, Jérémy. J'ai également une pensée particulière pour mon compagnon de pause de thèse : Christophe C. J'espère qu'on continuera à garder contact et ne t'inquiètes pas en octobre, je serai présent !!

Je tiens également à rendre hommage à la team foot du Centre des Matériaux : coach LoLo, Francky « Di Méco », Olivier dit « Tiago », Kamelito, Nicolas R. alias « le renard des surfaces ». Cedric (merci à toi de supporter une équipe qui nous a quand même bien fait rigoler, pour ne pas la citer, ça commence par « Olym » et cela se termine par « eille »), Flo le magicien des Carpates, Amine, Raphi, Kaïs, Matthieu, Thomas et tous les autres. Merci à cette équipe, invaincue en match officiel à 11 et deux fois finaliste du tournoi à 7 de Pershing, pour sa bonne humeur et tous ces mercredis midi passer à taper dans un ballon. Grâce à vous, j'ai appris plein de trucs footballistiques : la chasse aux pigeons avec un ballon de foot, les frappes du tibia, les contrôles désorientés, les râteaux sans dents, les têtes de la nuque et pleins d'autres chose que mes nouveaux collègues de Lyon m'envient.

Je voulais également rendre hommage à mes deux colocos préférés : Nico et Titou qui ont réussi à me supporter durant ces années à Paris. J'en profite pour leur associer le restant de la « Breizh Team » : Sté, Solen, Lio et Steevy. Merci pour tout et surtout ne changez rien. A quand la maison sur Crozon ?

Je voulais avoir une pensée pour tous mes amis, merci pour vos encouragements et votre soutien. Les occasions de nous réunir sont toujours trop rares et trop courtes, mais, je sais qu'à chaque fois, elles me permettent de refaire le plein d'énergie. Merci donc aux parisiens (Enora, Gwen, Ju, Amélie, Loïc, Sophie, François, Coralie, Cédric, Polo, Clem, Total, Gilles, Pat, Christophe G., Elsa et Phil), aux ex-Manceaux futurs parisiens (Raphaëlle, Claire et Vincent), aux toulousains (Gene, Pierre, Marie-A.), à l'ex-parisienne, ex-lyonnaise puis enfin nancéenne (Celyn), au Saint-Geomois (Toto), aux suisses (Lucas, Séverine et Vincent), aux grenoblois (Maxou & J.R, alias les « Cow Boys du 38 », Emilie & Alex, Emilia, Vince, Karim, Coco, Dav'), enfin à tous ceux que j'aurais involontairement oubliés !

J'aimerais également avoir une pensée pour Mme K., ma professeur d'arts plastiques de 6<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup>, qui à l'époque, m'avait fait très clairement comprendre que le dessin, en particulier, et l'art, en général, ne m'étaient pas destinés et qu'il fallait m'orienter vers quelque chose de plus scientifique...

Je profite également de ces quelques pages pour saluer et remercier la famille Savoye et Fontaine de leur accueil chaleureux, de leur soutien et de leur aide pour l'organisation de cette thèse.

Je ne pouvais pas terminer ces remerciements sans rendre un hommage tout particulier à ma famille. Vous avez fait de moi ce que je suis aujourd'hui et je vous en serai toujours reconnaissant.

Je tenais, en premier lieu, à saluer toute la famille située de l'autre côté de la Méditerranée: mes tantes, mes oncles ainsi que mes cousines et cousins (en particulier Chaker et Sami pour leur formidable accueil).

Je remercie également ma « Tata Lolo » et Didier pour leur présence et leur soutien durant la présentation de cette thèse.

J'ai également une pensée pour mes deux sœurs, Lise et Rapha. Chaque retour sur Brest, ce n'est que du bonheur de vous revoir. Je ne pouvais pas oublier de saluer mon petit (enfin tu ne l'es plus trop maintenant...) frère Max « This is Sparta ? ». Continues de me faire rire!!!

Je voulais saluer et remercier ma Grand-Mère « Guiguite » que j'adore. Une thèse ne serait pas suffisante pour décrire tout ce que tu m'apportes. Une complicité, vieille de 25 ans (oui je sais, je triche un peu sur les chiffres, mais comme c'est ma thèse, j'ai un peu le droit, non?) nous unit et ne s'est jamais effritée. Tu réponds toujours présente dans les bons et les mauvais moments. Depuis que je te connais, tu croques toujours la vie avec autant d'énergie, d'ailleurs ce sont bien tes 20 ans qu'on va fêter cet été ?

Je voulais aussi remercier ma petite Mymy, le petit catalyseur de ma vie. Merci de ton soutien, en particulier, au cours de cette période difficile de fin de thèse. Tu as réussi à la rendre beaucoup plus agréable, tu m'as permis de prendre du recul par rapport à tout cela et à ne pas trop m'en faire.

Enfin, je terminerai ces remerciements en rendant le plus sincère hommage à mes parents. Vous avez toujours cru en moi. Vous m'avez conseillé et accompagné dans mes choix. Vous m'avez toujours placé dans les meilleures conditions pour réussir. Maman, merci d'être toujours là pour me protéger et me rassurer. Papa, tu n'as pas pu assister à la soutenance, mais cette thèse t'est dédiée; il y a 25 ans, c'était toi qui étais à ma place et j'étais dans le public. Apparemment, je n'étais pas tout à fait d'accord avec tes théories concernant la chimie marine de la rade de Brest, j'aurais aimé que tu puisses en faire de même à ma soutenance.



# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction.....</b>	<b>-xiii-</b>
 <b>CHAPITRE I : Principes et théories du système de production et de purification d'hydrogène.....</b>	
	<b>-1-</b>
I.1 La problématique Hydrogène.....	-2-
I.1.1 Production.....	-2-
I.1.2 Transport.....	-4-
I.1.3 Stockage.....	-4-
I.1.4 Conclusion.....	-5-
I.2 Craquage d'hydrocarbures.....	-7-
I.2.1 Aspect théorique du reformage.....	-7-
I.2.2 Discussion des paramètres affectant les performances du reformage.....	-18-
I.3 Catalyseurs et supports de catalyse.....	-19-
I.3.1 Généralités et résultats de la littérature.....	-19-
I.3.2 Utilisation des nanodiamants comme support de catalyse.....	-21-
I.3.3 Conclusion et perspectives pour l'étage de reformage.....	-25-
I.4 Membrane de filtration.....	-25-
I.4.1 Principe.....	-25-
I.4.2 Pérovskites.....	-26-
I.4.3 Conduction protonique.....	-28-
I.4.4 Résultats de la littérature.....	-33-
I.4.5 Théorie et calcul du flux de perméation.....	-35-
 <b>CHAPITRE II : Matériels et méthodes.....</b>	
	<b>-38-</b>
II.1 Synthèse de poudre par coprécipitation de cations en présence d'oxalate d'ammonium.....	-39-
II.1.1 Intérêt de l'utilisation des méthodes par chimie douce.....	-39-
II.1.2 Description de la co-précipitation par l'oxalate d'ammonium.....	-40-
II.2 Procédé de mise en œuvre des poudres pour l'obtention de membranes : coulage en bande.....	-42-
II.2.1 Préparation des barbotines.....	-42-
II.2.2 Coulage en bandes.....	-46-
II.2.3 Mise en forme et séchage.....	-46-
II.2.4 Frittage et co-frittage.....	-47-
II.3 Méthode de caractérisation.....	-49-
II.3.1 Caractérisation par Microscopie Electronique.....	-49-
II.3.2 Caractérisation électrique : Spectroscopie d'Impédance.....	-50-
II.3.3 Caractérisation des performances en reformage.....	-55-



<b>CHAPITRE III : Elaboration et validation de l'étage de reformage.....</b>	<b>-57-</b>
III.1 Etude des nanodiamants.....	-58-
III.1.1 Généralités.....	-58-
III.1.2 Synthèse des nanodiamants.....	-59-
III.1.3 Caractérisation des nanodiamants.....	-60-
III.2 Elaboration de la membrane de reformage.....	-63-
III.2.1 Mise en œuvre des nanodiamants.....	-63-
III.2.2 Elaboration des membranes en zircone yttrée (YSZ).....	-65-
III.3 Validation des performances de la membrane de reformage.....	-67-
III.3.1 Test de reformage.....	-67-
III.3.2 Rôle des nanodiamants dans le craquage du méthane.....	-71-
III.4 Optimisation des performances de la membrane de reformage.....	-77-
III.4.1 Influence des paramètres d'élaboration de la membrane.....	-77-
III.4.2 Influence de la nature du support de catalyse.....	-77-
III.4.3 Etude des performances de l'échantillon CeO <sub>2</sub> -Ni.....	-82-
<b>CHAPITRE IV : Synthèse et Choix de la Céramique pour l'Elaboration de l'Etage de Filtration.....</b>	<b>-89-</b>
IV.1 Théorie de la coprécipitation.....	-90-
IV.2 Synthèse de pérovskites.....	-92-
IV.2.1 Caractérisation du coprécipité.....	-93-
IV.2.2 Température de la calcination.....	-95-
IV.2.3 Caractérisation de la phase finale.....	-99-
IV.3 Performances électriques.....	-101-
IV.3.1 Chute de la conductivité.....	-104-
IV.3.2 Changement de coefficient directeur.....	-105-
IV.3.3 Classement des pérovskites synthétisées.....	-108-
IV.3.4 Conductivité sous air.....	-109-
IV.3.5 Conclusion.....	-110-
IV.4 Optimisation de la synthèse par coprécipitation.....	-112-
IV.4.1 Vitesse de l'ajout de l'ajout de l'oxalate d'ammonium.....	-112-
IV.4.2 Ordre de l'ajout.....	-116-
IV.4.3 Température de coprécipitation.....	-119-
IV.4.4 Influence de la concentration des réactifs.....	-122-
IV.4.5 Température et temps de calcination.....	-126-
IV.5 Reproductibilité des mesures.....	-128-
IV.6 Résultats obtenus sur le BCY20 et le BCY15 optimisés.....	-131-
IV.7 Comparaison des synthèses par voie solide et par coprécipitation.....	-132-

<b>CHAPITRE V : Elaboration du Système de Production et de Purification d'Hydrogène.....</b>	<b>136-</b>
V.1 Elaboration de la membrane de séparation.....	137-
V.1.1 Membrane de séparation monophasée.....	137-
V.1.2 Membrane de séparation biphasée.....	145-
V.2 Couplage des étages de reformage et de filtration.....	147-
V.2.1 Co-frittage de membranes en YSZ et en BCY15.....	147-
V.2.2 Système en fonctionnement non-galvanique.....	149-
V.2.3 Système en fonctionnement galvanique.....	153-
V.3 Valorisation du système : Anode à reformage interne d'une pile à combustible P.C.F.C (Proton Conducting Fuel Cell).....	156-
V.3.1 Rappel du fonctionnement d'une P.C.F.C.....	156-
V.3.2 Anode a reformage interne.....	157-
V.4 Récupération et valorisation des nanofilaments.....	158-
V.4.1 Récupération des nanofilaments.....	158-
V.4.2 Valorisation des nanofilaments.....	158-
<b>CHAPITRE VI : Modèle Numérique du Système de Production et de Purification d'Hydrogène.....</b>	<b>161-</b>
VI.1 Géométrie du problème.....	162-
VI.2 Hypothèses.....	163-
VI.3 Description des phénomènes.....	164-
VI.3.1 Membrane de reformage.....	164-
VI.3.2 Membrane de séparation.....	168-
VI.3.3 Membrane de récupération.....	168-
VI.4 Les conditions initiales et limites.....	169-
VI.4.1 Les conditions initiales.....	169-
VI.4.2 Les conditions aux limites.....	169-
VI.5 Récapitulatif du modèle.....	171-
VI.6 Validation du modèle.....	173-
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>175-</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>178-</b>



# Introduction

L'évolution de la situation environnementale de la Terre ainsi que la croissance de la consommation énergétique font partie des enjeux majeurs du siècle qui débute. La température moyenne au sol ne cesse d'augmenter et la quasi-totalité des spécialistes s'accordent à désigner comme responsable l'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Parmi ceux-ci, on trouve majoritairement le  $\text{CO}_2$ , qui représente 53% de ces gaz produit par l'activité humaine, et qui est principalement issu de l'utilisation des combustibles fossiles. A cette préoccupation environnementale s'ajoute la question des réserves mondiales en combustibles fossiles encore disponibles. Les estimations parues, pour tenter d'évaluer les ressources, sont sujettes à caution selon leurs origines : économiques ou géologiques. Ainsi, depuis un siècle, contrairement aux idées reçues, les réserves disponibles ont augmenté aussi vite que la consommation. On peut, néanmoins, s'attendre, dans un futur proche, à un léger ralentissement de ces découvertes, car actuellement 90% des bassins sédimentaires ont été auscultés, ceci pouvant, éventuellement, être compensé par les prochains travaux de recherche effectués dans les mers profondes.

Face à ces défis majeurs, les études se focalisent donc sur la détermination de nouveaux vecteurs énergétiques propres. Ainsi, parmi les plus prometteurs, on trouve l'électricité et l'hydrogène. La pile à combustible étant le convertisseur permettant à partir, généralement, du dihydrogène de produire de l'électricité en ne rejetant que de l'eau. L'électrolyseur, quant à lui, permet l'opération inverse, à savoir la production d'hydrogène à partir d'électricité et d'eau.

L'un des verrous technologiques majeurs associés à l'hydrogène réside dans sa production. Dans ce contexte, le présent travail consiste à proposer un système capable de le produire à partir de méthane, en évitant les rejets de gaz à effets de serre tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$ . Ce système est composé de deux étages qui se présentent chacun sous la forme d'une membrane : la première est capable de transformer l'hydrocarbure en hydrogène, en utilisant la réaction de reformage et, en particulier, en favorisant celle du craquage. La seconde permet de séparer l'hydrogène du mélange gazeux issu de l'étage de reformage. Dans ce but, elle est élaborée à partir d'un matériau appartenant à la famille des oxydes de type pérovskite. Parmi celles-ci, certaines, pour une température avoisinant  $500^\circ\text{C}$ , présentent des propriétés électriques extrêmement intéressantes de conduction protonique, ionique et/ou électronique. Aussi, en choisissant le matériau adéquat, on peut donc filtrer l'hydrogène d'un mélange gazeux.

La démarche, adoptée pour mettre en œuvre un tel système s'est, dans un premier temps, concentrée sur l'étude indépendante des deux étages. La problématique liée au couplage de ces deux membranes est ensuite évoquée. Ce manuscrit se divise par conséquent en six chapitres qui permettent de comprendre la démarche scientifique suivie.

- Une première étude détaille la problématique du sujet ainsi que les théories et principes qui lui sont associés. Ainsi, l'étude thermodynamique et cinétique du craquage du méthane, la conduction protonique au sein des pérovskites sont expliquées. Les différents résultats parus dans la littérature concernant ces deux aspects sont également exposés.

- Le second paragraphe concerne la description des différentes techniques de synthèse, d'élaboration et de caractérisation qui sont utilisées au cours de ces travaux. En effet, l'un des objectifs de cette thèse est de maîtriser l'ensemble des paramètres, intervenant dans l'élaboration de ce système, depuis la synthèse des poudres jusqu'à leur mise en forme, en proposant des outils de mesure qui permettent de valider les différentes options qui sont choisies au cours de ces travaux.
- Le troisième chapitre étudie la faisabilité du premier étage, et notamment le choix des différents matériaux pour obtenir des performances de craquage intéressantes. Il expose également l'influence de différents paramètres, intervenant dans l'élaboration de la membrane, qui peuvent modifier la production d'hydrogène.
- Dans le chapitre quatre, on s'attarde sur la synthèse et le choix du matériau utilisé pour mettre en oeuvre l'étage de séparation. Ainsi, la synthèse de différentes pérovskites est réalisée. Les performances électriques et la frittabilité de chacune d'entre elles sont comparées afin de déterminer celle qui est la plus apte à être utilisée pour la membrane de filtration.
- On aborde dans le chapitre suivant la problématique du couplage entre ces deux étages dans un souci de compacité du système ; deux types de configurations de fonctionnement possibles sont décrits. La valorisation de ce système ainsi que son intégration au sein d'une pile à combustible sont évoquées.
- Enfin, une modélisation du système abordée par simulation numérique est proposée ; certes incomplète en raison d'un manque d'information concernant les matériaux étudiés ici, elle permet cependant de disposer d'un outil capable de déterminer les paramètres d'optimisation des performances d'un tel système.



# **CHAPITRE I :**

## **Principes et Théories du Système de Production et de Purification d'Hydrogène**

I.1	La problématique Hydrogène.....	- 2 -
I.1.1	Production .....	- 2 -
I.1.2	Transport .....	- 4 -
I.1.3	Stockage .....	- 4 -
I.1.4	Conclusion.....	- 5 -
I.2	Craquage d'hydrocarbures .....	- 7 -
I.2.1	Aspect théorique du reformage .....	- 7 -
I.2.2	Discussion des paramètres affectant les performances du reformage.....	- 18 -
I.3	Catalyseurs et supports de catalyse .....	- 19 -
I.3.1	Généralités et résultats de la littérature .....	- 19 -
I.3.2	Utilisation des nanodiamants comme support de catalyse .....	- 21 -
I.3.3	Conclusion et perspectives pour l'étage de reformage.....	- 25 -
I.4	Membrane de filtration.....	- 25 -
I.4.1	Principe.....	- 25 -
I.4.2	Pérovskites .....	- 26 -
I.4.3	Conduction protonique .....	- 28 -
I.4.4	Résultats de la littérature .....	- 33 -
I.4.5	Théorie et calcul du flux de perméation.....	- 35 -



Ce paragraphe s'attache à préciser le contexte de cette présente étude en explicitant les différents verrous technologiques associés à l'hydrogène. La problématique du sujet ainsi que les différentes fonctions attendues pour cette membrane duale de reformage et de filtration sont ensuite détaillées. Le premier aspect théorique abordé, dans ce paragraphe, concerne le reformage et, plus particulièrement, le craquage du méthane. Une étude thermodynamique et cinétique de cette dernière réaction sont proposées afin de comprendre les différents mécanismes mis en jeu. Le second aspect théorique concerne la membrane de filtration. Il explicite précisément le phénomène de conduction protonique au sein des oxydes de type pérovskite, ainsi que les différents paramètres pouvant l'influencer. Enfin, des résultats concernant le craquage du méthane et les propriétés de conduction protonique de pérovskites, parus dans la littérature, sont également consignés afin de déterminer les performances susceptibles d'être atteintes par notre système.

### **I.1 La problématique Hydrogène**

L'hydrogène présente de nombreux avantages permettant de lui prédire une utilisation, dans un futur proche, de plus en plus importante. Ainsi, en dépit du fait que ce gaz n'existe pas sous forme naturelle en quantité notable sur Terre, l'élément atomique hydrogène reste très abondant, notamment dans la molécule d'eau. Il est, de plus, non polluant, non toxique et sa combustion dans l'oxygène ne produit pour unique rejet de l'eau. La molécule  $H_2$  est hautement énergétique (120 MJ/kg) soit 2,2 fois plus que celle du gaz naturel. On peut également souligner que son contenu énergétique en kWh/kg est 5 fois plus élevé que celui du charbon.

En revanche, ses défauts se situent dans sa faible densité énergétique volumique, sous sa forme gazeuse, due à sa légèreté (4 fois plus faible que le gaz naturel sous 200 bars). Ainsi, le stockage d'un tel composé reste très problématique. Un autre inconvénient de ce gaz réside dans ses limites inférieures de détonation et d'inflammabilité. En effet, celles-ci sont respectivement de 13% et 4% en volume dans l'air. Enfin, l'énergie nécessaire pour enflammer l'hydrogène, de l'ordre de 20μJ, est dix fois plus faible que pour les autres hydrocarbures.

Face au défi que représente l'utilisation de ce nouveau vecteur d'énergie à grande échelle, les recherches se concentrent actuellement sur les trois principaux verrous technologiques associés à ce composé : sa production, son transport et son stockage.

#### **I.1.1 Production**

Les besoins en hydrogène sont très importants, celui-ci n'étant pas disponible à l'état naturel, on cherche alors à le produire à partir du nucléaire, des énergies renouvelables et fossiles, ces dernières et en particulier les hydrocarbures étant celles les plus couramment utilisées. Cependant, pour être économiquement et écologiquement viable, le procédé de production doit répondre aux trois critères suivants :

- Compétitivité économique : le coût de production doit être au plus égal à celui d'un autre vecteur. Avec les envolées du prix du baril de pétrole, il semble que cette situation ne soit plus aussi inenvisageable qu'auparavant.
- Rendement énergétique : la production d'hydrogène ne doit pas nécessiter trop d'énergie
- Propreté environnementale : le processus de fabrication doit être non polluant et ne pas rejeter de composés néfastes pour l'environnement (CO, CO<sub>2</sub>...)

Plusieurs méthodes, utilisant les ressources fossiles, sont actuellement opérationnelles, mais aucune ne répond, pour l'instant, parfaitement à ces trois critères. Les coûts de production restent notamment très élevés, ce qui constitue un obstacle majeur pour une démocratisation de l'utilisation de ce vecteur énergétique. Néanmoins, de nouvelles voies prometteuses, en cours d'étude ou déjà industrialisées, continuent d'émerger progressivement et pourraient résoudre les problèmes de production de ce composé à moyen terme.

Ainsi, on peut distinguer, entre autres, le vaporeformage, réaction endothermique qui consiste à faire réagir un hydrocarbure avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur métallique. Cette réaction se déroule généralement à 900°C sous 25 bars. Le mélange obtenu en fin de réaction est constitué de gaz de synthèse (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, hydrocarbures). Par conséquent, ce procédé n'est valable durablement que s'il présente, d'une part, un étage de purification du mélange gazeux de synthèse afin d'isoler l'hydrogène, et d'autre part, un étage permettant la séquestration du CO<sub>2</sub> et du CO.

L'oxydation partielle d'hydrocarbures est également un procédé utilisé pour obtenir de l'hydrogène. Cette réaction conduit de façon similaire à la formation de gaz de synthèse et, par conséquent, nécessite aussi un dispositif à deux étages de séparation et séquestration comme pour le vaporeformage. La réaction s'effectue en présence d'un oxydant, qui est généralement le dioxygène, et d'eau comme modérateur de température. Elle est exothermique et ne nécessite pas l'aide d'un catalyseur. La réaction se déroule généralement dans un intervalle de températures allant de 1200°C à 1500°C pour des pressions de l'ordre de 20 bars à 90 bars, températures nettement plus élevées que pour le vaporeformage.

Le reformage autothermique est une voie actuellement en cours d'étude, qui se situe en position intermédiaire par rapport aux deux procédés précédents. Celui-ci consiste à placer dans un réacteur un mélange gazeux d'hydrocarbures et de dioxygène, puis de le faire réagir avec l'eau. Cette technique permet de compenser les effets de l'endothermicité et de l'exothermicité respectivement du vaporeformage et de l'oxydation partielle. Ainsi, on peut travailler dans des conditions de température et de pression intermédiaires, respectivement de l'ordre de 900°C à 1100°C et de 20 bars à 60 bars.

La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est également un procédé séduisant. Actuellement, il représente une petite part, de l'ordre de 2%, de l'hydrogène produit ; mais il permet d'obtenir de l'hydrogène de grande pureté sans aucun rejet néfaste. De la même manière que les piles à combustible, ces électrolyseurs peuvent être classés suivant la nature de leur électrolyte et leur température de fonctionnement.

D'autres procédés, tels que la décomposition de l'eau par cycle thermochimique, la gazéification de la biomasse, la photoélectrolyse de l'eau et les procédés utilisant la photobiologie permettent également de produire de l'hydrogène. Ces méthodes sont encore pour la plupart au stade de l'étude et restent, par conséquent, éloignées d'une utilisation industrielle.

Enfin, une dernière méthode de production d'hydrogène est le craquage des hydrocarbures. C'est celle-ci qui est privilégiée dans le cadre du présent travail. La réaction sur laquelle elle s'appuie consiste, sous l'effet de la température, à casser les liaisons C-H présentes dans la molécule. Elle se déroule généralement en présence d'un catalyseur et permet d'obtenir en fin de réaction de l'hydrogène, du carbone solide ainsi qu'éventuellement des alcènes. L'intérêt d'une telle voie de production réside, entre autres, dans les faibles températures opératoires ( $400^{\circ}\text{C}$  –  $600^{\circ}\text{C}$ ) nécessaires pour déclencher la réaction de craquage.

### **I.1.2 Transport**

Le deuxième verrou technologique associé à ce vecteur d'énergie est son transport. Ainsi, le développement de ces méthodes de production d'hydrogène n'a de sens que si les problèmes liés à sa distribution sont aussi pris simultanément en compte. Le mode de transport sous pression par « pipes » sera sans doute retenu. La faisabilité d'un tel système n'est plus à prouver car il est utilisé depuis cinquante ans en France et en Belgique, où 800km de « pipes » fonctionnant sous 100 bars sont exploités. Il existe également en Allemagne un réseau de 230km fonctionnant sous 22 bars mis en place depuis 1938. De même, aux Etats-Unis, 1000km de « pipes » sont actuellement utilisés.

### **I.1.3 Stockage**

La dernière problématique à résoudre, pour une utilisation à grande échelle de l'hydrogène, réside dans son stockage. Actuellement, les réservoirs embarqués sont en cours d'étude et doivent être améliorés afin de répondre aux exigences techniques et économiques. On distingue trois modes de stockage.

Le stockage sous forme liquide constitue une possibilité qui nécessite des conditions opératoires de  $-253^{\circ}\text{C}$  sous 10 bars. Par conséquent, les réservoirs doivent être conçus de manière à présenter la meilleure isolation thermique possible. Les densités volumiques et massiques d'hydrogène stocké de cette façon sont très intéressantes ; néanmoins, cette technologie nécessite un apport extrêmement important en énergie pour parvenir à liquéfier le gaz.

Le stockage sous forme solide, et plus précisément sous forme d'hydrures, présente les avantages d'être sûr, maîtrisé, et d'afficher une densité volumique très élevée ; en revanche, son inconvénient majeur réside dans une densité massique très faible.

Le stockage sous forme gazeuse est également envisageable. Cette technologie nécessite, néanmoins, une pression de l'ordre de 700 bars pour pouvoir espérer demeurer compétitive, et entraîne, par conséquent, la mise en place de normes de sécurité draconiennes pour une utilisation dans les systèmes embarqués.

### I.1.4 Conclusion

A travers les différentes problématiques exposées dans ce qui précède, et pour tenter d'y apporter une réponse technologique satisfaisante, on se propose donc ici de réaliser un système de production et de purification d'hydrogène à partir de méthane. Ce dispositif, illustré sur la **Fig. I.1**), se compose de deux étages se présentant chacun d'entre eux sous la forme d'une membrane.

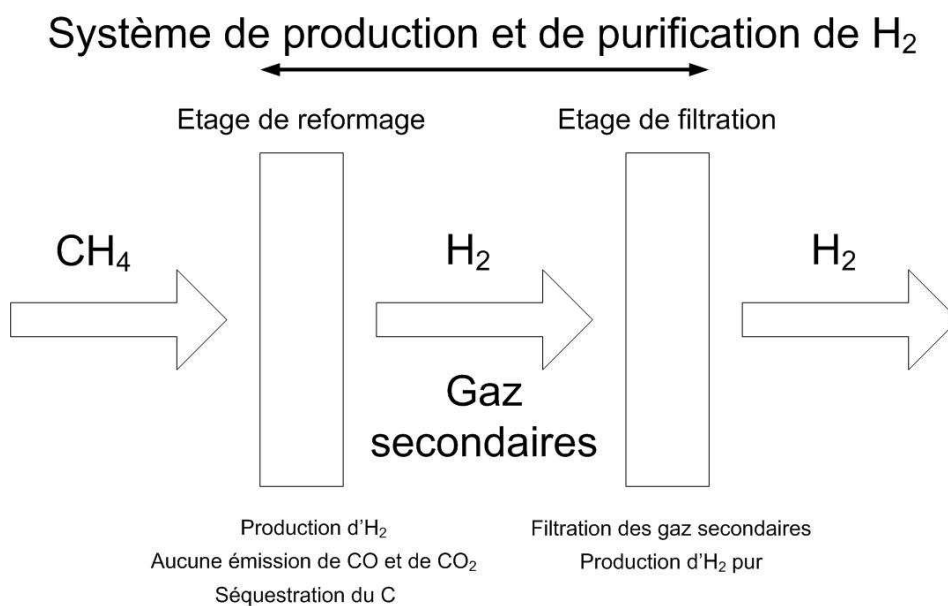
La première membrane permet la production de l'hydrogène à partir du méthane, en favorisant essentiellement la réaction de craquage. Cette dernière nécessite la présence d'un catalyseur, ainsi que d'un support de catalyse, et fonctionne à partir d'une température théorique proche de 500°C. Elle possède l'avantage décisif de n'émettre, par définition, aucune émission de CO<sub>2</sub> ni de CO. En revanche, son inconvénient majeur, généralement rédhibitoire, réside dans l'empoisonnement des sites actifs du catalyseur par un dépôt de suie ou de carbone amorphe qui encapsule les particules, et qui conduit à un arrêt total de la réaction. C'est cet inconvénient que l'on a pour but de contourner dans le présent travail, en contrôlant les conditions de précipitation du carbone lors de la réaction de craquage, de façon à ce qu'elle se produise par formation de structures carbonées filamenteuses (nanofilaments, nanotubes, nanorods...), séquestrant de manière très efficace le carbone de la réaction, et dont la morphologie est de nature à éviter la passivation du catalyseur. Si les particules de catalyseur sont confinées à l'une des extrémités de ces structures filamenteuses, comme il a été déjà rapporté dans la littérature lors d'expériences visant à produire des nanotubes [1], alors une partie de la surface de ces particules doit pouvoir rester au contact du méthane, et donc de fait, être disponible pour catalyser continûment la réaction de craquage. C'est l'idée de base mise en œuvre pour la membrane de reformage développée dans le cadre de ce travail.

La seconde membrane joue le rôle de membrane de séparation ; elle permet de filtrer les gaz issus de l'étage de reformage (CH<sub>4</sub> non-consommé, alcènes, éventuellement CO<sub>2</sub> et CO si l'alimentation est raccordée au réseau de distribution de gaz naturel) en ne laissant passer uniquement que l'hydrogène. Cette fonction s'appuie sur la propension de certaines céramiques, par exemple appartenant à la famille des oxydes de type pérovskite, à conduire les protons. Cette conduction protonique, que l'on décrira ultérieurement, est observable à partir de températures avoisinant les 500°C, ce qui rend le couplage et le fonctionnement des deux étages du système thermo-compatible.

Un tel système présente a priori les caractéristiques fonctionnelles (reformage sans émission de GHG<sup>a</sup> – séquestration de carbone – filtration d'hydrogène) nécessaires et suffisantes pour apporter une réponse satisfaisante aux problématiques décrites plus haut concernant la production, le transport et le stockage de l'hydrogène. Son fonctionnement peut s'appuyer sur les infrastructures de production et de distribution des hydrocarbures, et en particulier celles concernant le méthane, déjà existantes. De plus, son coût énergétique reste faible en regard des températures de fonctionnement visées, par rapport aux températures usuelles de fonctionnement des unités de reformage ou de vaporeformage classiques, supérieures de plusieurs centaines de degrés. Les paragraphes qui vont suivre ont pour objectif d'exposer les différents principes et théories dont la compréhension est nécessaire à la mise en œuvre d'un tel système dual. Ainsi, on détaillera les différents aspects concernant la réaction de craquage des hydrocarbures (étage de reformage) et ceux concernant la conduction protonique dans les céramiques de type pérovskite (étage de filtration).

---

<sup>a</sup> GHG : Green House Gas = gaz à effet de serre



**Fig. I.1** – *Principe du système de production et de purification d'H<sub>2</sub>*

## I.2 Craquage d'hydrocarbures

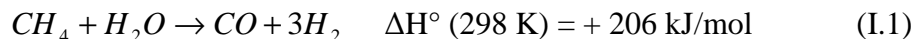
Ce paragraphe traite de l'étude thermodynamique et cinétique de la réaction de craquage du méthane. Il explicite également les différentes morphologies particulières, et les modèles de croissance associés, des produits carbonés susceptibles d'être obtenus en fin de réaction. Enfin, il rassemble les performances mesurées pour diverses associations, catalyseur - support de catalyse, déjà adoptées dans la littérature pour ce type de réaction catalytique.

### I.2.1 Aspect théorique du reformage

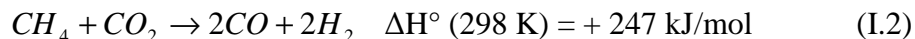
#### I.2.1.a Définition

Le reformage est le procédé qui permet d'extraire du dihydrogène d'un hydrocarbure. Suivant les conditions opératoires de fonctionnement du système, celui-ci peut être le siège de nombreuses réactions se déroulant simultanément. Dans le cas d'une alimentation par du gaz naturel, (ce dernier étant généralement constitué de  $\text{CH}_4$ , d'hydrocarbures plus lourds allant jusqu'au  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{SO}_2$ , de  $\text{H}_2\text{S}$ , de  $\text{N}_2$  et de  $\text{He}$ ), en présence d'eau et en absence d'oxygène gazeux, les principales réactions observées permettant de produire de l'hydrogène sont les suivantes :

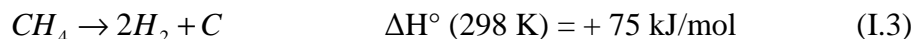
- Vaporeformage ou « steam reforming » :



- Reformage sous  $\text{CO}_2$  :

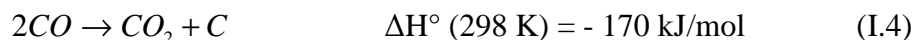


- Craquage ou décomposition catalytique :

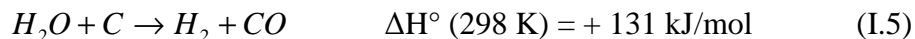


Ces trois voies de reformage sont généralement accompagnées de réactions secondaires qui sont la :

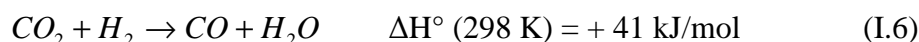
- Réaction de Boudouard :



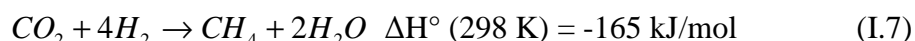
- Réaction de gazéification du carbone :



- Réaction de « water gas shift » inversé :

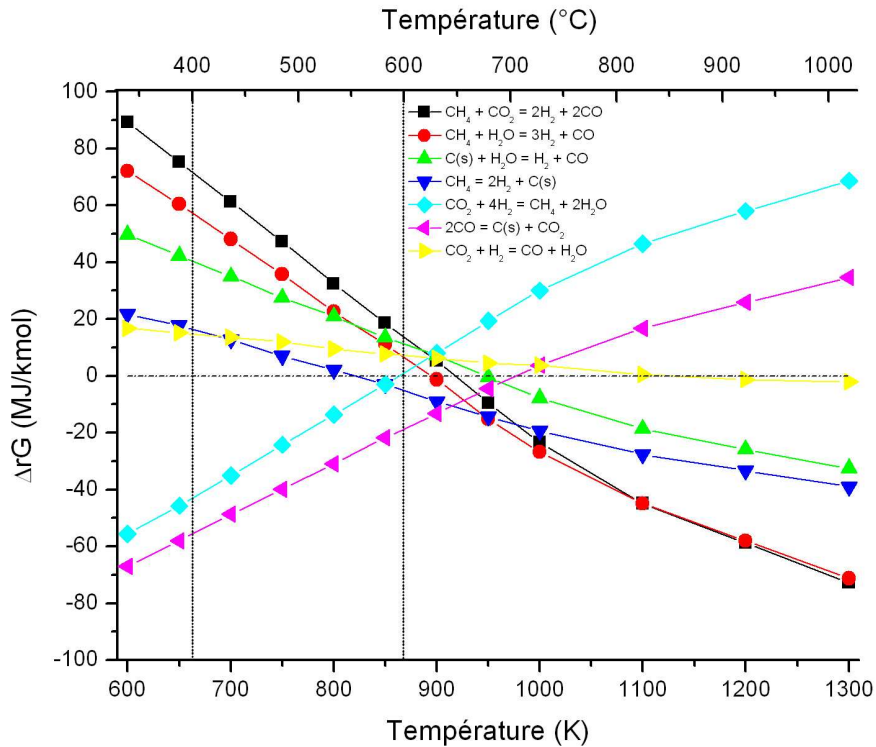


- Réaction de méthanation :



### I.2.1.b Etude Thermodynamique

Afin de déterminer les domaines de température dans lesquels ces différentes réactions sont favorisées, on peut s'appuyer sur la **Fig. I.2** [2] représentant leur enthalpie libre de réaction ( $\Delta rG$ ) à pression atmosphérique, en fonction de la température.



**Fig. I.2** – Enthalpie libre des différentes réactions du reformage [2]

On peut ainsi remarquer que le comportement des réactions de vaporeformage (rouge), de reformage sous  $\text{CO}_2$  (noir) et de la gazéification du carbone (vert) sont similaires et sont favorisées pour des températures supérieures à  $650^\circ\text{C}$ . Dans la gamme de température visée pour le fonctionnement de la membrane de reformage, à savoir  $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ , la réaction de craquage (bleu foncé) est bien celle qui est la plus favorisée thermodynamiquement, malgré un  $\Delta rG$  positif pour des températures inférieures à  $525^\circ\text{C}$ . L'utilisation d'un catalyseur sélectif pour cette réaction doit pouvoir permettre d'abaisser cette limite basse en température et ainsi rendre possible le craquage du méthane en dessous de  $525^\circ\text{C}$ , ce qui est ici le but recherché.

A travers ce graphique, on remarque que la présence de  $\text{CO}_2$  (et indirectement de  $\text{CO}$ , qui va générer du  $\text{CO}_2$  via la réaction de Boudouard) au sein du gaz naturel est problématique entre  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . En effet, la réaction de méthanation (bleu clair) peut se produire, et par conséquent consommer de l'hydrogène, entraînant ainsi une diminution significative des performances du craquage du méthane. De plus, comme on le détaillera plus loin,  $\text{CO}_2$  réagit avec le matériau dont est faite la membrane de filtration, pouvant provoquer la détérioration de ses propriétés électriques, nécessaires au bon fonctionnement de l'ensemble du système.



Dans certaines conditions opératoires de pression à 600°C, le vaporeformage ainsi que le reformage sous CO<sub>2</sub> peuvent éventuellement se dérouler. Ces réactions vont permettre l'apparition de CO au sein du système. Ce dernier, via la réaction de Boudouard (mauve), va pouvoir ensuite générer également du carbone à l'état solide au sein du milieu. Le carbone engendré de cette manière ne sera absolument pas géré par le système de la même façon que lors du craquage. Comme on le détaillera ultérieurement, le carbone formé via cette dernière réaction se dépose principalement sous forme de nanofilaments, qui constituent des structures avantageuses pour l'obtention de performances de reformage importantes. Aussi, la présence de CO est à bannir totalement du système.

De par le nombre de réactions à envisager dans un système alimenté par du gaz naturel, cette étude thermodynamique montre l'étendue et la complexité du problème pour déterminer les gammes de températures et de pressions à optimiser, afin d'éviter l'apparition des réactions parasites. Aussi, dans le cadre de ces travaux, les différentes expériences relatives au craquage ne se feront que sous alimentation en méthane pur pour s'affranchir de ces problèmes. Mais, à long terme, en vue de l'utilisation d'un tel système en aval des infrastructures de distribution du gaz naturel déjà existantes, et pour éviter ce travail d'optimisation complexe, un étage de purification du méthane à l'amont de la membrane de reformage serait opportun.

### **I.2.1.c Nanotubes de carbone**

Préalablement à l'étude cinétique de la réaction de craquage du méthane, il est nécessaire de décrire plus précisément ces nanofilaments, déjà mentionnées, qui sont des structures carbonées particulières qui vont jouer un rôle prépondérant sur les performances de la membrane de reformage. Ce paragraphe va donc s'attacher, dans un premier temps, à apporter certaines précisions sur la définition exacte de ces nanofilaments, puis à préciser les différentes voies de synthèse possibles, et, enfin, à décrire les différents modèles permettant de comprendre et d'interpréter leurs croissances.

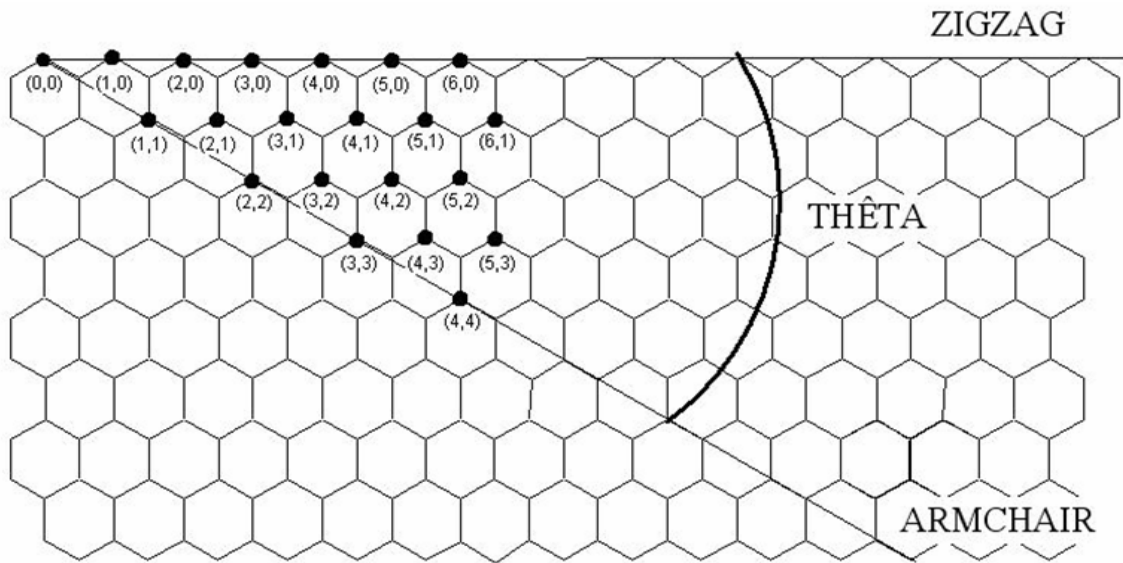
#### **❖ Définitions**

Suivant les publications [3], ces structures carbonées filamenteuses se déclinent selon plusieurs variétés génériques, appelées nanotubes ou fibres. Les définitions suivantes sont généralement adoptées pour différencier ces dénominations:

- Un nanotube est une structure cylindrique de carbone se composant d'un ou plusieurs feuillets de graphène et qu'on nomme alors respectivement nanotube mono-feuillet et nanotube multi-feuillets. Chaque extrémité du tube peut être fermée par un couvercle contenant six pentagones de carbone. Ses dimensions, en termes de diamètre et de longueur, ne dépassent jamais respectivement : 10 nm et 1 µm.
- Une fibre de carbone, qui peut être également mono ou multi feuillet(s), est la dénomination adoptée pour décrire les nanotubes dont le diamètre et la longueur sont respectivement supérieurs à 10 nm et 1 µm. L'arrangement des plans de graphène n'est généralement plus cylindrique à longue distance pour ces structures.
- Un filament est le terme général utilisé qui décrit l'ensemble des formes carbonées nanofibres et nanotubes.



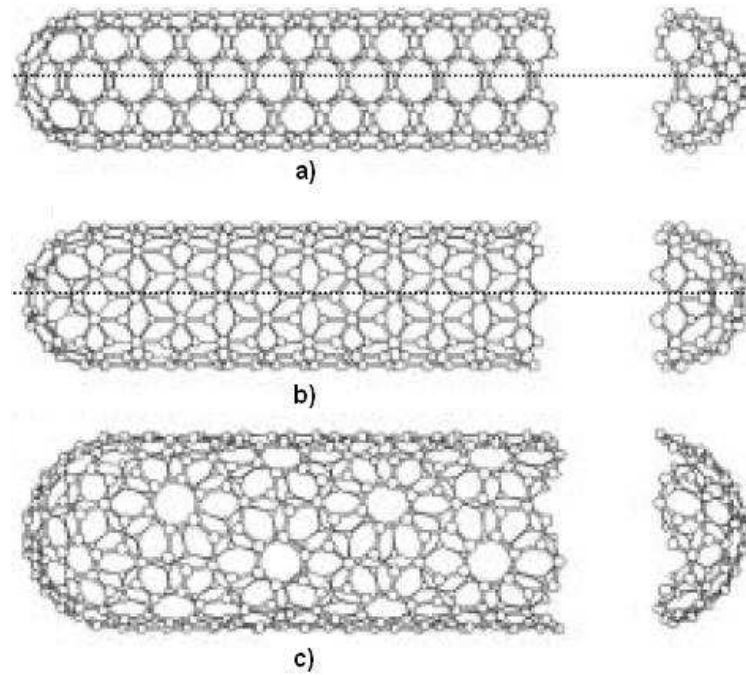
Les nanotubes monofeuillets peuvent être considérés comme la structure résultant de l'enroulement cylindrique d'un feuillet de graphène. Ces derniers sont constitués d'hexagones d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . Mathématiquement, leur enroulement peut être représenté par un vecteur auquel on affecte deux indices entiers  $n$  et  $m$ . La notation  $(n,m)$  correspond aux coordonnées du point du réseau qui se superpose au point de coordonnées  $(0,0)$  lorsque le feuillet est enroulé sur lui-même. Ainsi, l'enroulement de vecteur  $(n,m) = (5,0)$  correspond à un nanotube monofeuillet pour lequel le point de coordonnées  $(5,0)$  est superposé au point de coordonnées  $(0,0)$ . Grâce à ces deux indices  $n$  et  $m$ , on peut donc caractériser le diamètre et l'hélicité de n'importe quel nanotube monofeuillet.



**Fig. I.3 – Principe de l'enroulement d'un nanotube de carbone [4]**

Avec cette description structurale, on voit que trois configurations d'enroulement particulières sont possibles ; ainsi, on distingue :

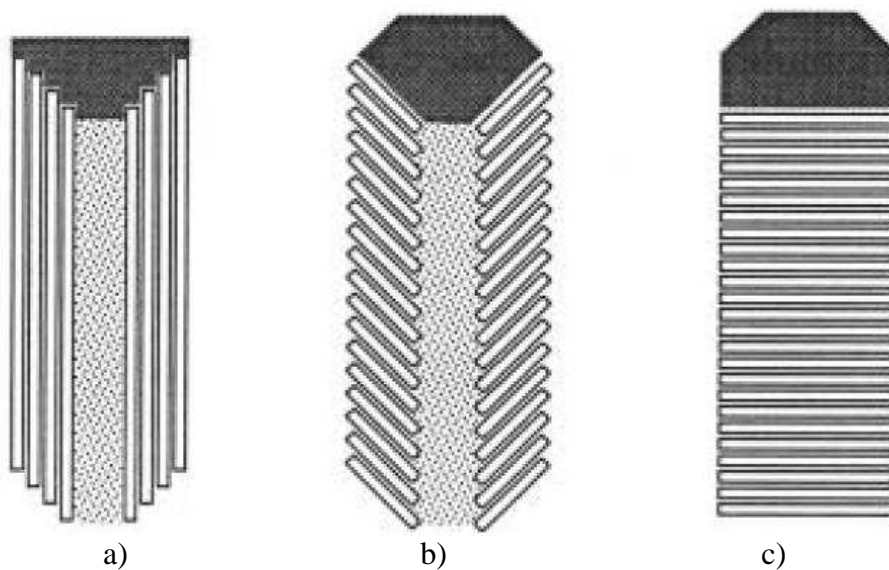
- les nanotubes monofeuillets « armchair » qui correspondent sur la **Fig. I.3.a)** à un  $\theta$  égal à  $0^\circ$
- les nanotubes monofeuillets « zigzag » qui correspondent sur la **Fig. I.3.b)** à un  $\theta$  égal à  $30^\circ$
- les nanotubes monofeuillets « hélicoïdaux » qui correspondent sur la **Fig. I.3.c)** à un  $\theta$  différent de  $0$  et  $30^\circ$



**Fig. I.4** – Les différentes configurations d'un nanotube monofeuillet de carbone [5]

- a) nanotubes monofeuillets « armchair »
- b) nanotubes monofeuillets « zigzag »
- c) nanotubes monofeuillets « hélicoïdaux »

Concernant les nanotubes multi-feuillets, ces derniers peuvent être différenciés suivant la direction (parallèle, perpendiculaire ou oblique) de leurs plans de graphènes, présents au sein de leurs parois, par rapport à l'axe de croissance comme représenté sur la **Fig I.5** :



**Fig. I.5** – Classification des nanotubes multifeuillets de carbone suivant le sens des plans de graphène par rapport au sens de croissance [3] :

- a) parallèle, b) perpendiculaire, c) « arrêtes de poisson »

❖ Synthèse de nanotubes

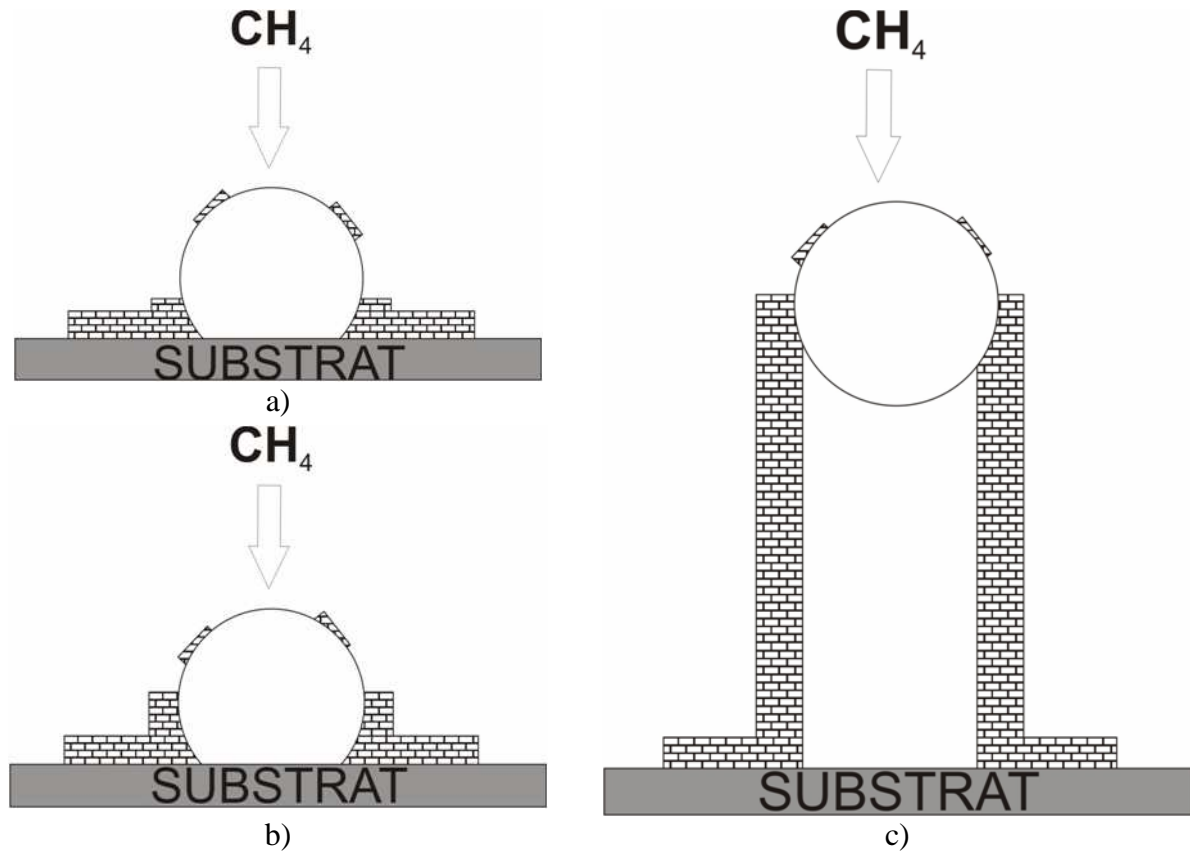
Outre les méthodes catalytiques, qui sont reprises dans le cadre de ces travaux, et qui consistent à décomposer un mélange gazeux d'hydrocarbures, en particulier le méthane, différentes méthodes de synthèse de ces nanotubes de carbone sont actuellement disponibles. La synthèse par décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite permet également d'obtenir des nanotubes, ainsi que des fullerènes, et du carbone amorphe. La méthode par ablation laser, consistant à vaporiser un mélange de carbone et de métal de transition par un laser, permet de synthétiser des nanotubes sans dépôt de carbone amorphe, contrairement à la première.

❖ Modèles de croissance des filaments de carbone

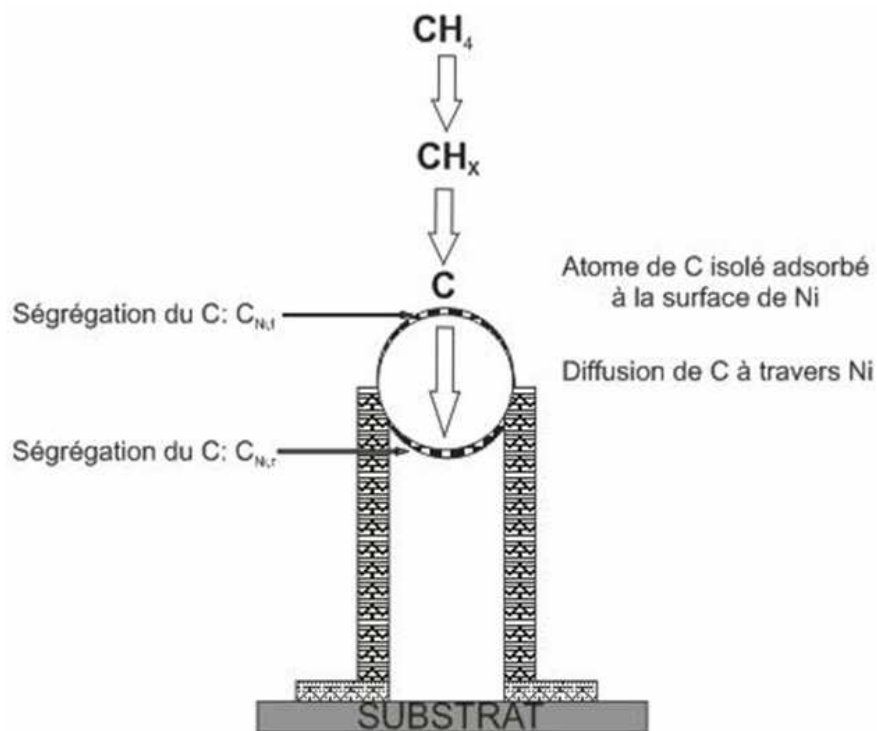
Deux principaux modèles sont proposés dans la littérature pour expliquer la formation des nanotubes : le modèle d'Oberlin [6] et celui de Snoeck [7]. Leur principale différence se situe sur la compréhension des phénomènes qui gouvernent le devenir du carbone formé au cours de la croissance des nanotubes.

En effet, le modèle d'Oberlin, représenté sur la **Fig. I.6**), s'appuie sur la diffusion surfacique du carbone, issues du reformage, sur la particule catalytique, illustrée sur la **Fig. I.6.a)**. L'entité « catalyseur-carbone » peut se dissocier au niveau de l'interface catalyseur – support de catalyse et former ainsi la base du nanotube de carbone. Cette étape se reproduit et des feuillets de carbone se développent par croissance latérale, comme présenté sur la **Fig. I.6.b)**, jusqu'à ce que la force exercée sur le support soit suffisamment importante pour provoquer le décrochement de la particule catalytique. Celle-ci se soulève de son support, comme le montre la **Fig. I.6.c)**, et la croissance progresse ainsi. Le canal central reste vide car aucun atome de carbone ne peut atteindre la partie arrière de la particule. De chaque côté de celle-ci, les feuillets continuent leur croissance verticale mais également leur croissance autour de la particule. Le développement du nanotube cesse lorsque la particule est totalement entourée et prise au piège par les feuillets de carbone, empêchant ainsi le méthane de venir réagir à sa surface.

D'après ce modèle, l'interaction catalyseur-support ne doit pas être trop importante afin d'éviter que la particule catalytique ne s'encapsule avant même qu'elle puisse se décrocher. L'influence de cette interaction est confirmée expérimentalement dans une publication de Li [8] où des particules de catalyseurs en cobalt sont déposées sur un support en silice. Ainsi, les expériences de cette étude montrent que l'ajout de BaO, de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de ZrO<sub>2</sub> au cobalt influence l'intensité de l'interaction entre le support et le catalyseur. Cette intensité augmente dans l'ordre : Co / SiO<sub>2</sub> < Co/BaO / SiO<sub>2</sub> < Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /SiO<sub>2</sub> < Co/ZrO<sub>2</sub> /SiO<sub>2</sub>. Les résultats de reformage sur ces systèmes montrent que le temps de désactivation du catalyseur diminue quand l'intensité des interactions support-catalyseur augmente. Cependant, même si ces résultats donnent une indication sérieuse quant à l'importance de l'interaction catalyseur-support, ils ne constituent pas une preuve irréfutable. En effet, l'ajout d'éléments d'addition au cobalt doit vraisemblablement également modifier les propriétés catalytiques des échantillons.



**Fig. I.6** – Modèle de croissance de nanotube de carbone d'Oberlin [6]



**Fig. I.7** – Modèle de croissance de nanotube de carbone de Snoeck [7]

Le modèle de Snoeck, repris également dans les études de Tibbets [9] et de Baker [10], représenté sur la **Fig. I.7**), considère que le carbone diffuse, non pas de manière surfacique, mais volumique. Cette description de la formation de nanotube se décompose en quatre étapes distinctes. La première concerne la déshydrogénation du méthane avec l'obtention, en fin de processus, d'un atome de carbone adsorbé à la surface de la particule catalytique, et le départ de deux molécules d'hydrogène. Le carbone est alors l'objet de la compétition entre deux phénomènes aux effets opposés : la ségrégation et la dissolution. Le premier favorise le dépôt de carbone à la surface du nickel tandis que le second permet au carbone de se dissoudre à l'intérieur du catalyseur. Dans ce dernier cas, le carbone, sous l'effet du gradient de concentration entre la zone de la particule en contact avec le méthane et celle située du côté opposé, peut diffuser à travers le nickel. Enfin, la dernière étape de ce modèle est une seconde compétition entre deux phénomènes : la dissolution et la précipitation, cette dernière favorisant alors la formation du corps du nanotube.

Contrairement à Oberlin, Snoeck a pu établir une loi cinétique capable de décrire la formation du nanotube en adéquation avec les résultats expérimentaux. Le paragraphe suivant décrit cette étude cinétique et présente les équations permettant de prédire la vitesse de ce phénomène.

#### I.2.1.d Etude Cinétique du craquage du méthane et de la formation de nanotubes de carbone

Comme mentionné précédemment, d'après Snoeck, on peut considérer que la formation de nanotubes se divise en quatre étapes distinctes :

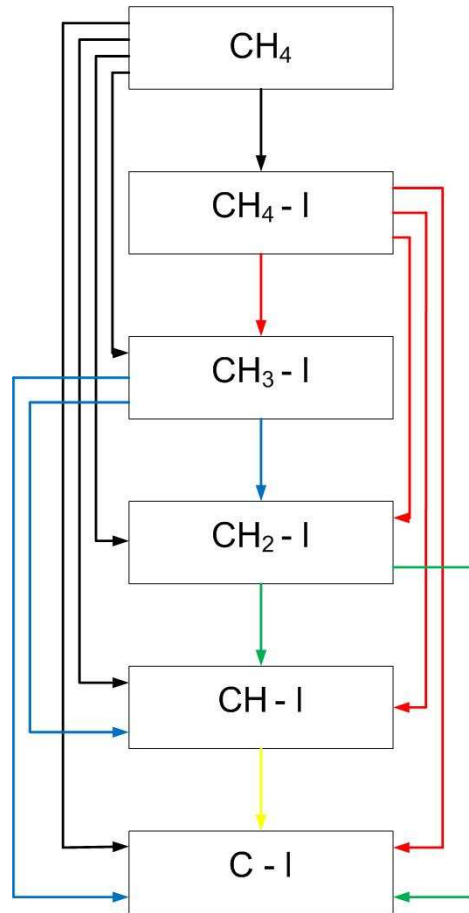
##### ❖ Deshydrogénation du méthane et obtention de carbone adsorbé sur le nickel

Le méthane peut venir s'adsorber à la surface de la particule de nickel sous la forme de molécule ( $CH_4 - l$ ), où  $l$  représente un site catalytique libre, ou sous la forme d'un radical ( $CH_x - l$ ). Il s'ensuit une deshydrogénation directe ou progressive pour obtenir, en fin de réaction, le carbone adsorbé à la surface du catalyseur. Les différentes possibilités pour représenter cette étape sont résumées sur la **Fig. I.8**).

Cette illustration permet de mettre en évidence trente-trois chemins possibles menant du méthane sous sa forme gazeuse au carbone adsorbé à la surface du nickel et, par conséquent, au départ de deux molécules de dihydrogène. En outre, étant donné que chacune de ces étapes peut être cinétiquement limitante, on obtient finalement quatre-vingts équations de vitesses de réaction différentes pouvant décrire ce processus.

Les constantes de vitesse pour chacune de ces étapes cinétiques de surface sont introduites ci-dessous :

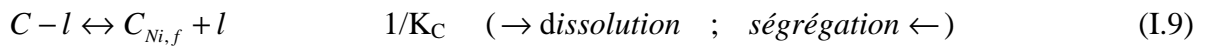




**Fig. I.8** – Différents chemins menant du méthane au carbone adsorbé

- ❖ Compétition entre la dissolution et la ségrégation du carbone adsorbé à la surface du nickel

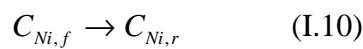
A la fin du processus précédant mettant en jeu des réactions de surface, les produits restants sont le carbone et le dihydrogène. A l'interface de la particule de nickel et du méthane, on observe l'équilibre entre la ségrégation et la dissolution du carbone :



$C_{Ni,f}$  : Carbone interstitiel surfacique en amont de la particule de nickel

- ❖ Diffusion volumique du carbone au sein du nickel

Sous l'effet du gradient de concentration en carbone, un phénomène de diffusion de cet élément apparaît et doit être également pris en compte dans le modèle cinétique :



$C_{Ni,r}$  : Carbone interstitiel surfacique en aval à l'arrière de la particule de nickel



❖ Compétition entre la dissolution et la précipitation du carbone

De la même manière qu'une compétition existe entre les phénomènes de ségrégation et de dissolution en amont de la particule, on retrouve une autre compétition en aval de la particule entre la dissolution et la précipitation du carbone pour former le nanofilament :

$$C_{Ni,r} \leftrightarrow C_w \quad K_w \quad (I.11)$$

$C_w$  : Carbone dans le filament

Afin d'établir la loi cinétique représentative de la formation de nanotube, il est nécessaire de déterminer expérimentalement la constante d'équilibre  $K_M^*$  de la réaction de craquage du méthane en présence de nickel comme catalyseur. Cette constante correspond aux conditions dans lesquelles les phénomènes de dépôt de carbone et de gazéification sont en équilibre, c'est-à-dire plus précisément lorsque les vitesses de toutes les étapes élémentaires menant à la formation du filament de carbone sont égales à zéro :

$$K_M^* = \left( \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} \right)_{r_{C,M}=0} \quad (I.12)$$

$r_{C,M}$  étant la vitesse de formation du filament de carbone.

Cette constante d'équilibre, difficile à déterminer expérimentalement à cause, entre autre, des faibles variations de la vitesse de formation du carbone sur des gammes de pressions partielles en hydrogène importantes, a été calculée, dans l'étude de Snoeck, pour trois pressions partielles en méthane différentes :

$$p_{CH_4} = 1.5bar \quad K_M^* = \exp(116.1/R) \times \exp[-100765/(R \times T)] \quad (I.13.a)$$

$$p_{CH_4} = 5.0bar \quad K_M^* = \exp(156.1/R) \times \exp[-134230/(R \times T)] \quad (I.13.b)$$

$$p_{CH_4} = 10.0bar \quad K_M^* = \exp(164.7/R) \times \exp[-141900/(R \times T)] \quad (I.13.c)$$

Avec l'ensemble de ces données, on peut alors établir l'ensemble des lois de vitesse des réactions, puis tenter d'ajuster les équations résultantes, afin de déterminer celle(s) qui correspond(ent) aux données expérimentales. Après traitement des données, certaines équations peuvent être éliminées, notamment celles dont les solutions sont trop éloignées de la réalité, et celles dont les paramètres n'ont aucune signification physique. Finalement, une seule loi de vitesse permet de décrire correctement le phénomène de formation de filaments de carbone par rapport aux résultats expérimentaux :

$$r_{C,M} = \frac{k_M^+ \times K_{CH_4} \times (p_{CH_4} - \frac{1}{K_M^*} \times p_{H_2}^2)}{(1 + \frac{1}{K_r} \times p_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} \times p_{CH_4})^2} \quad (I.14)$$

$k_M^+$ ,  $K_{CH_4}$  et  $K_R''$  étant définis, après ajustement, de la manière suivante :

$$k_M^+ = A_M^+ \times \exp\left(-\frac{E_M^+}{R \times T}\right) \quad (I.15.a)$$

$$K_{CH_4} = A_{CH_4} \times \exp\left(-\frac{\Delta H_{CH_4}^0}{R \times T}\right) \quad (I.15.b)$$

$$K_R'' = A_R'' \times \exp\left(-\frac{\Delta H_R^{0''}}{R \times T}\right) \quad (I.15.c)$$

$k_M^+$	$A_M^+$	25040	mol / g <sub>cata</sub> / h
	$E_M^+$	58893	J / mol
$K_{CH_4}$	$A_{CH_4}$	0,21	bar <sup>-1</sup>
	$\Delta H_{CH_4}$	567	J / mol
$K_R''$	$A_R''$	5,18.10 <sup>7</sup>	bar <sup>3/2</sup>
	$\Delta H_R^{0''}$	133210	J / mol

**Tab. I.1** – Valeurs des différents paramètres obtenues après ajustement

A partir de cette vitesse de formation des filaments de carbone, il est alors possible d'établir la vitesse de production d'hydrogène par la relation suivante :

$$r_{H_2} = 2 \times r_{C,M} \times m_{catalyseur} \quad (I.16.a)$$

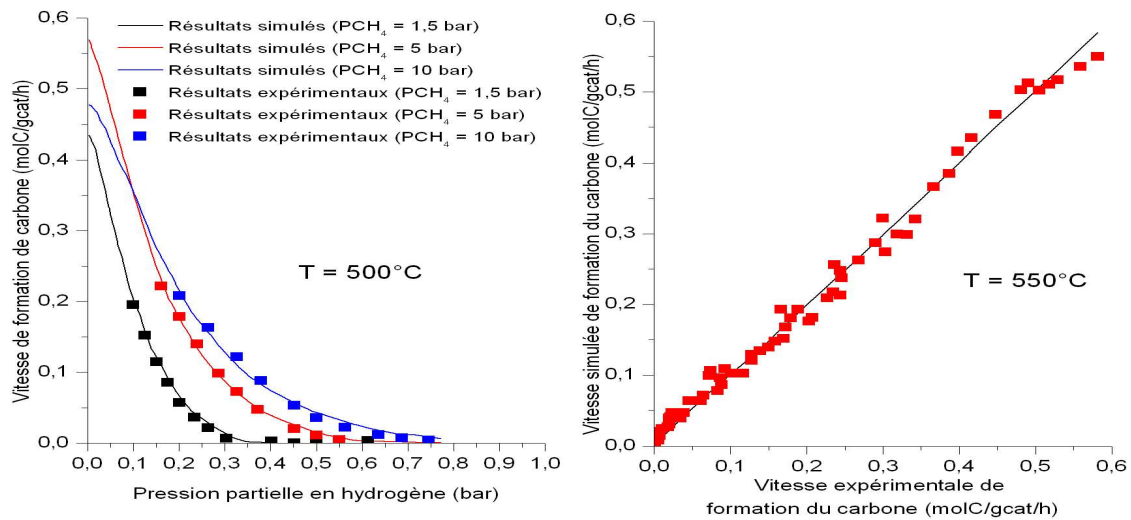
$$r_{H_2} = 2 \times \frac{k_M^+ \times K_{CH_4} \times \left(p_{CH_4} - \frac{1}{K_M^*} \times p_{H_2}^2\right)}{\left(1 + \frac{1}{K_R''} \times p_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} \times p_{CH_4}\right)^2} \times m_{catalyseur} \quad (I.16.b)$$

$m_{catalyseur}$  étant la masse de catalyseur utilisée

Cette loi cinétique correspond à un mécanisme de déshydrogénation progressive du méthane où l'étape cinétiquement limitante est celle qui conduit à l'obtention du premier atome d'hydrogène désorbé et à la formation du groupe méthyl. Les **Fig. I.9**) dressent la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le modèle proposé.

A travers ces résultats, il apparaît clairement que l'adéquation de cette modélisation avec l'expérimentation est excellente, celle-ci étant vérifiée pour différentes températures de réaction et différentes pressions partielles en méthane et en hydrogène. Les paramètres cinétiques obtenus à partir de cette étude sont utilisés dans la suite de ces travaux, dans le cadre de la simulation numérique du système, traitée dans le paragraphe VI. Cependant, l'inconvénient majeur du modèle réside dans la non prise en compte des phénomènes de désactivation progressive du catalyseur au cours du temps. Il ne permet donc pas d'établir une estimation de la durée de vie du catalyseur en fonction des paramètres opératoires du craquage du méthane.





**Fig. I.9 – Comparaison entre le modèle de Snoeck et les résultats expérimentaux [7]**

## I.2.2 Discussion des paramètres affectant les performances du reformage

Les performances du craquage du méthane sont directement liées à celles du catalyseur utilisé. Ce dernier peut être caractérisé par son activité qui est généralement quantifiée par :

- le taux de conversion en méthane défini par:  $\frac{nCH_4^o - nCH_4^f}{nCH_4^o} \times 100$

Avec  $nCH_4^o$  et  $nCH_4^f$  respectivement le nombre de moles initial et final de méthane.

Le catalyseur est également caractérisé par sa stabilité, quantifiée par deux termes :

- le temps de stabilité pendant lequel la production d'hydrogène reste constante et/ou
- le temps de désactivation au-delà duquel la réaction de craquage est totalement inhibée.

Différentes études, exposées dans la littérature [11], confirment que les performances (activité et stabilité catalytiques) sont dépendantes de nombreux paramètres expérimentaux. Ainsi, les conditions opératoires d'alimentation, telles que le débit et la concentration en méthane, influencent considérablement les résultats du reformage. On remarque que, par exemple, dans le cas d'un débit de méthane important, le taux de conversion de méthane augmente tandis que la désactivation du catalyseur s'accélère. On peut également constater que les montées rapides en température permettent d'obtenir une production en hydrogène plus importante, mais favorise également l'accélération de la désactivation. De la même manière, le protocole expérimental utilisé pour la préparation des échantillons joue également un rôle important dans les résultats de reformage. Ainsi, les prétraitements thermiques de réduction, utilisés pour obtenir les catalyseurs sous leurs formes métalliques, influencent les dimensions des particules catalytiques. L'activité chimique de cette dernière étant directement liée à son rayon de courbure et donc à sa taille, les cinétiques d'encapsulation de celles-ci et donc les vitesses de désactivation du reformage varient. Il apparaît donc que le dimensionnement et la simulation d'un tel système catalytique pour la réaction de craquage du

méthane est extrêmement complexe à mettre en œuvre. Il faut ainsi trouver un compromis entre activité et stabilité du catalyseur, l'évolution des paramètres opératoires tendant à favoriser l'un, tout en défavorisant l'autre.

## I.3 Catalyseurs et supports de catalyse

### I.3.1 Généralités et résultats de la littérature

Dans la problématique des réactions catalysées et en particulier, dans celle(s) concernant le craquage du méthane, un choix judicieux de la nature du catalyseur et de son support de catalyse est primordial. Le catalyseur est, par définition, une entité qui permet d'accélérer une réaction ; il participe à celle-ci, mais ne fait partie ni des produits, ni des réactifs, et n'apparaît donc pas dans son équation-bilan. Dans la décomposition du méthane, le catalyseur permet de diminuer la température de la réaction, et ainsi d'éviter, entre autres, le domaine de température favorable au vaporeformage et au reformage sous  $\text{CO}_2$ . Lorsqu'un catalyseur tel que des particules métalliques est utilisé, le support doit présenter une surface spécifique permettant de maximiser la densité de particules de catalyseur disponibles pour réagir avec le gaz. De plus, comme on le verra dans ce chapitre, le choix de la combinaison catalyseur – support de catalyse joue également un rôle extrêmement important dans la morphologie des produits carbonés obtenus en fin de réaction.

De nombreuses publications [12] [13] [14] traitent de la décomposition d'hydrocarbures en dihydrogène. Ces études tentent de permettre d'améliorer la compréhension et la maîtrise de cette réaction. Une majorité d'entre elles se concentrent sur le problème du choix des catalyseurs et/ou des supports de catalyse permettant le craquage le plus efficace possible. Ainsi, des recherches ont été effectuées, entre autres, sur des supports en oxyde de magnésium, en oxyde de lanthane, en alumine, en silice et en zircon. Les catalyseurs utilisés pour ce type de réaction sont généralement des métaux. Parmi ceux-ci, les plus couramment étudiés, et qui apparaissent les plus performants, sont les métaux de transition du groupe VIII : Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Fe.

Le tableau I.2 rassemble une liste non exhaustive des résultats de la littérature concernant les performances de différents catalyseurs associés à divers supports pour la réaction de craquage du méthane à une température proche de  $600^\circ\text{C}$ . Ces résultats sont classés suivant le rapport dépôt de carbone pesé sur masse de catalyseur utilisée, puis ensuite par le temps de stabilisation et de désactivation, et enfin par le taux de conversion de méthane.

Les abréviations utilisées dans ce tableau sont :

- T pour la température en degrés Celsius
- $m_{\text{cat}}$  pour la masse de catalyseur utilisée en g
- $\%\text{CH}_4$  pour le taux de conversion de méthane
- dC pour le rapport entre la masse du dépôt de carbone et la masse de catalyseur utilisée (mg / g de catalyseur)
- ts et td respectivement les temps de stabilité et de désactivation

références	Support	Catalyseur	T	m <sub>cat</sub>	%CH <sub>4</sub>	dC	ts / td
[12]	SiO <sub>2</sub>	Ni	550	0.01	15	384000	33 h / 50 h
[13]	SiO <sub>2</sub>	Ni	550	0.01	15.3	375000	50 h / 90 h
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	550	0.01	13.9	330000	
	ZrO <sub>2</sub>	Ni	550	0.01	13.7	300000	
	MgO	Ni	550	0.01	14	287000	
[14]	SiO <sub>2</sub>	Ni	600	0.05	13	128000	8h / 11h
[15]	aucun	Ni-Cu-Al	700	20	48	10000	>16h / >16h
[11]	SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	550	0.3	30	4800	>33 h
[16]	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ni-Cu-Mg	600	0.1		500	> 3 h / > 3h
[17]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni - Cu	600	0.011	20		65 h / 90 h
[18]	aucun	Ni	700	0.025	9		40h / 77 h
[19]	SiO <sub>2</sub>	Ni	550	0.1	40		8 h / 12 h
	HY	Ni	550	0.1	33		1 h / 15 h
[20]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo-Fe	600	1	29		>6 h /
[21]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co	700	0.05	22		> 4 h / > 4 h
[22]	SiO <sub>2</sub>	Ni	650	0.2	35		/ 5 h
[23]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	600	0.1	15		> 90 min /
[24]	HZSM-5	Ni	550	0.1	37		10 min / 1h
[25]	CeO <sub>2</sub>	Pt	600		36.7	0.585	>1min / > 1min
	CeO <sub>2</sub> - La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ir	600		36.2	0.414	>1min / > 1min
	CeO <sub>2</sub>	Rh	600		34.1	0.361	>1min / > 1min
[20]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd-Fe	600	1	43		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	600	1	33		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-Fe	600	1	29		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd	600	1	11		
[26]	aucun	Fe	700	5	6		
[20]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo	600	1	0		
[27]	MgO	Ni-Mo	600	0.05	0	0	

**Tab. I.2** – Résultats de la littérature sur le craquage du méthane

Les études d'Ermakova [12] [13], confirmées par celles de Suelves [11], d'Aiello [22] et de Vernigopal [14], montrent que les performances du craquage du méthane les plus élevées sont obtenues avec un catalyseur de Ni sur un support en SiO<sub>2</sub>. Le dépôt de carbone enregistré est de l'ordre de 300g de carbone / g de catalyseur utilisé, pour des temps de stabilité et de désactivation catalytiques de l'ordre de quelques dizaines d'heures. Dans cette configuration, ces résultats sont très nettement supérieurs aux autres associations catalyseurs – supports de catalyse testées. On peut également remarquer le comportement intéressant des catalyseurs bi et tri métalliques, présentant une certaine proportion de cuivre, qui affichent des temps de désactivation sensiblement meilleurs. Au vu de ces résultats, il apparaît que l'ajout de cuivre améliore la stabilité du catalyseur. Les raisons expliquant ce rôle du cuivre diffèrent suivant les publications. Selon Cavani [28], ce métal permet d'accroître la mobilité du dihydrogène lors de la réaction de catalyse, mais selon Rodriguez [29], le cuivre aurait une grande affinité avec la structure graphite, et permettrait l'inhibition de la formation des couches de graphite empêchant ainsi leur croissance sur les particules de nickel, et évitant alors leur encapsulation et désactivation. On peut également noter les propriétés particulières du molybdène qui, associé avec l'alumine, ne permet pas de catalyser cette réaction. De plus, l'utilisation d'un catalyseur bi-métallique Ni–Mo [27] n'améliore pas les performances de craquage. En revanche, le catalyseur Mo-Fe [20] réussit, quant à lui, à induire un temps de stabilité très honorable (supérieur à 6h). Ces résultats montrent que les interactions qui peuvent avoir lieu entre les deux types d'atomes métalliques, dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur bi-métallique, ont un rôle significatif à jouer dans cette réaction.

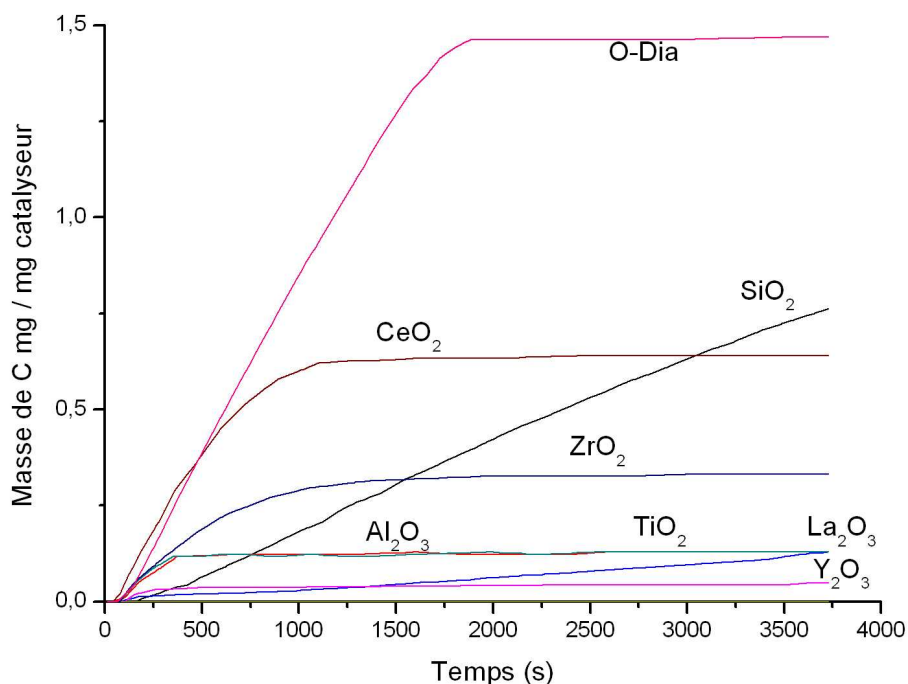
Néanmoins, au vu de ce qui précède, il apparaît difficile de comparer les performances de ces associations catalyseurs-supports, obtenues à partir de conditions opératoires différentes, pour une réaction aussi sensible aux conditions expérimentales que le craquage du méthane. En effet, le débit, la pression en méthane en entrée, ainsi que les temps et les températures de réduction des catalyseurs ne sont pas identiques, conduisant ainsi, dans ce dernier cas, à des particules catalytiques de morphologies différentes. Par conséquent, il n'est pas possible de conclure de manière absolue sur la meilleure association catalyseur - support de catalyse pour cette réaction. Il semble donc plus judicieux d'établir, dans un premier temps, les conditions opératoires précises dans lesquelles sont amenés à fonctionner le catalyseur et son support. A partir de celles-ci, il est alors possible de « tester », puis d'établir un classement de ces combinaisons suivant leurs performances en termes d'activité et de stabilité catalytique et, enfin, de déterminer celle qui est la plus adaptée à l'application visée.

### **I.3.2 Utilisation des nanodiamants comme support de catalyse**

Dans le cadre de cette problématique, les études menées par Nakagawa [30] [31] [32] [33] apparaissent, par conséquent, très intéressantes. En effet, elles évaluent, dans les mêmes conditions expérimentales, différents supports de catalyse et catalyseurs pour déterminer la combinaison la plus performante en regard de la réaction de craquage du méthane. De plus, les conditions opératoires dans lesquelles sont effectués ces travaux étant relativement proches de celles visées pour le système de production et de purification mis en œuvre ici, on s'appuiera donc sur les résultats de Nakagawa pour choisir les matériaux constitutifs de l'étagé de reformage.

### I.3.2.a Comparaison des supports de catalyse

La première étape des travaux de Nakagawa consiste à associer du nickel avec différents supports de catalyse et d'évaluer les performances de chaque couple vis-à-vis du méthane. Les associations nickel-support sont préparées par imprégnation du support par  $\text{NiCl}_2$ , suivi d'une réduction pendant 1h à  $600^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  afin d'induire la forme métallique du catalyseur. Les échantillons sont ensuite soumis à un flux de  $\text{CH}_4\text{-Ar}$  de 30 mL/min, ( $\text{CH}_4/\text{Ar}=1$ ), à  $600^\circ\text{C}$ . Le suivi du dépôt de carbone rapporté à la masse de catalyseur utilisée en fonction du temps est exposé sur la **Fig. I.10**.

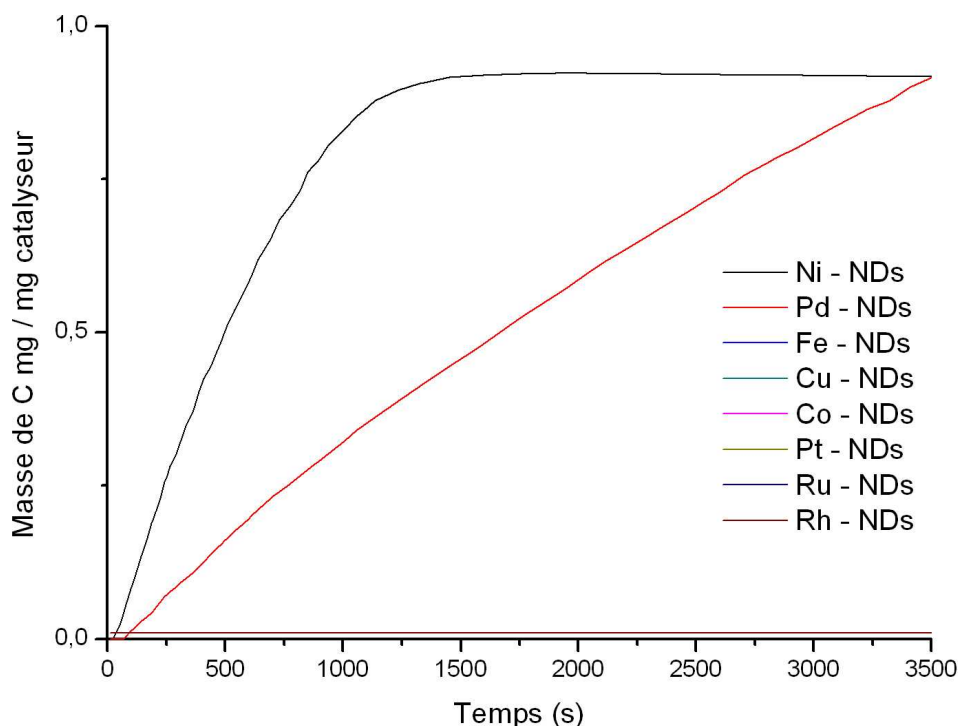


**Fig. I.10** – Comparaison des performances de différents supports de catalyse sur le craquage du méthane [30]

Les résultats montrent que, à l'exception de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{La}_2\text{O}_3$  pour lesquels la passivation n'est pas atteinte au bout de 3600s, les nanodiamants oxydés (= O-Dia) constituent le support de catalyse qui permet de retarder la désactivation au maximum dans l'échelle de temps considérée. Celle-ci n'intervient qu'à partir de 1700s alors qu'elle n'excède pas 1200s pour les autres supports. Les masses de dépôt de carbone, obtenues avec ces  $\text{SiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  (0,75 mg/mg de catalyseur pour  $\text{SiO}_2$  et 0,15 mg/mg de catalyseur pour  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), sont en revanche nettement inférieures à celle mesurée avec l'utilisation de nanodiamants oxydés (1,5 mg/mg de catalyseur). Il est néanmoins regrettable que les mesures de Nakagawa aient été interrompues avant d'atteindre le palier de désactivation des échantillons à support de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . La seule conclusion possible à tirer de ces travaux est que, dans la gamme de temps considérée, le support de catalyse en nanodiamants apparaît le plus efficace ; si l'on tient compte des résultats présentés dans le tableau I.2, l'évolution de la masse de carbone formée avec la silice devrait toutefois continuer à évoluer au delà de 4000s, avec la pente affichée sur la **Fig. I.10**, pour éventuellement dépasser les performances obtenues avec les nanodiamants. Cependant, au vu de ces résultats, il apparaît nécessaire d'effectuer ces manipulations de comparaison de performances de support de catalyse. Celles-ci seront exposées dans le paragraphe III de ces travaux.

### I.3.2.b Comparaison des catalyseurs

Partant du principe que les nanodiamants constituent, au moins dans les premiers stades, le support de catalyse le plus performant pour le craquage du méthane, différents catalyseurs métalliques lui sont associés pour déterminer la combinaison la plus efficace. Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées dans la manipulation précédente. Les résultats sont illustrés sur la figure suivante :



**Fig. I.11** – Comparaison des performances de différents catalyseurs sur le craquage du méthane [30]

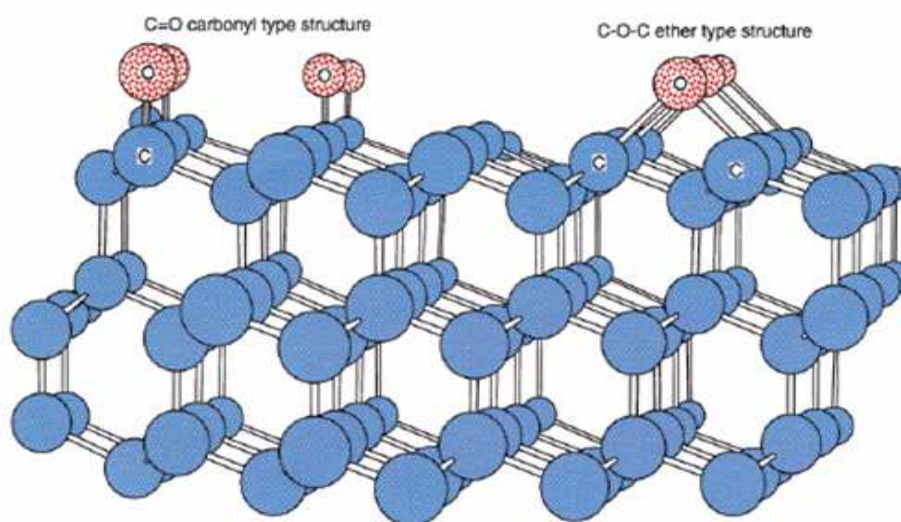
Il apparaît très clairement sur la **Fig. I.11**) que seuls le nickel et le palladium, associés aux nanodiamants oxydés, présentent les meilleures performances pour la décomposition catalytique du méthane. L'association nanodiamants-nickel permet d'obtenir une désactivation au bout de 1200s et une masse de carbone égale à 0,9 mg par mg de catalyseur. Ce résultat peut paraître surprenant dans la mesure où, pour le même échantillon, dans l'expérience précédente, le rendement était bien meilleur : 1,5 mg par mg de catalyseur pour un temps de désactivation de 1700s. On peut également noter que la combinaison nanodiamants – palladium ne présente pas de désactivation au bout de 3500s et induit un rendement sensiblement meilleur qu'avec l'association avec du nickel au delà de 4000s. En revanche, d'un point de vue économique, pour une utilisation à grande échelle, le nickel est nettement plus avantageux que le palladium.

Les études effectuées au M.E.B et au M.E.T [30] [31] montrent que ces deux associations Ni-NDs et Pd-NDs sont les seules à favoriser le dépôt de carbone sous forme de nanofilaments et non pas sous forme de suie. Cette configuration particulière des résidus carbonés, séquestrant très efficacement le carbone hors de la surface des particules de catalyseur, est extrêmement intéressante pour ralentir la désactivation. Elle conduit logiquement à une meilleure activité et stabilité catalytiques.



### I.3.2.c Discussion sur les performances des nanodiamants comme support de catalyse

Ces résultats mettent ainsi en évidence les possibilités extrêmement prometteuses des nanodiamants lorsqu'ils sont utilisés comme support de catalyse pour la décomposition catalytique du méthane. Pour assumer cette fonction, il semble qu'il soit nécessaire que les nanodiamants soient oxydés, ce qui peut être obtenu aisément en les soumettant à un courant de mélange gazeux constitué d'O<sub>2</sub> et d'Ar dans les proportions 1 : 4 pendant 1h à 450°C. Cependant, suivant leurs origines, certains nanodiamants peuvent ne pas supporter un tel traitement thermique ; la solution alternative dans ce cas consiste à les faire tremper dans de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) ou de l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). L'étude en spectroscopie infrarouge suite à ces traitements [30] [31] confirme la présence sur les nanodiamants de liaisons oxygénées, et en particulier de liaisons éthers C-O-C et de liaisons carbonyles C=O comme représenté sur la **Fig. I.12**). Ce type de liaisons permet, également, d'améliorer la mouillabilité des nanodiamants. Ces derniers, comme les autres supports de catalyse évalués, sont ensuite imprégnés par le sel métallique adéquat, puis séchés et enfin soumis à une réduction à 600 °C pendant 1h.



**Fig. I.12** – Nanodiamants oxydés [30]

Les raisons de l'aptitude au reformage par craquage des nanodiamants oxydés associés au nickel ne sont pas encore déterminées très clairement. Différentes hypothèses ont été émises sans qu'aucune d'elles ne soit totalement vérifiée.

L'état de surface des nanodiamants est souvent évoqué ; en effet, des publications [30] ont montré que des supports de catalyse à partir de carbone activé et de graphite présentaient des performances négligeables, dans le reformage du méthane, par rapport à celles des nanodiamants, pourtant constitués exclusivement des mêmes atomes. Malgré la présence de quelques groupes fonctionnels à la surface du carbone activé et du graphite, on ne retrouve pas de fonctions carbonyles (C=O), ni de fonctions éthers (C-O-C), ce qui semble indiquer le rôle primordial joué par l'état de surface du support ; et plus précisément par les fonctions oxygénées. Ainsi, celles-ci peuvent présenter une certaine affinité avec le nickel et permettre une répartition plus étendue et homogène des particules catalytiques à la surface du support [30] [31].

Le caractère acido-basique [30] des supports de catalyse peut éventuellement également influencer sur les performances du reformage en agissant sur l'état du nickel déposé. En effet, certains supports tels que  $\text{MgO}$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sont reconnus pour leur caractère significativement basique. Par conséquent, ils peuvent maintenir, à leur surface, malgré le traitement sous hydrogène, une partie du nickel sous sa forme oxyde et non pas métallique. Le nombre de sites catalytiques moins important, à masse de catalyseur équivalente, induit alors des performances au craquage moins bonnes. Ceci peut expliquer la différence d'activité catalytique entre supports, mais pas leurs différences de stabilité.

Afin de comprendre cet aspect de la réaction de craquage du méthane, une raison avancée concerne les énergies d'interaction qui existent entre le catalyseur et son support [8]. On peut en effet penser que, dans le cas des nanodiamants, l'énergie nécessaire pour décrocher la particule de nickel de son support pour ensuite former les nanofilaments est moins importante que pour d'autres associations catalyseur - support de catalyse. Ainsi, dans le cas d'un support présentant une forte interaction avec son catalyseur, la formation du nanotube ne pourrait avoir lieu, ou du moins serait plus difficile à déclencher. Le carbone formé ne pourrait alors se déposer que sur la particule catalytique jusqu'à son recouvrement total, ce qui signifierait alors la fin de la réaction de craquage.

### **I.3.3 Conclusion et perspectives pour l'étage de reformage**

Au travers de cette recherche bibliographique, et à défaut de connaître les performances de  $\text{SiO}_2$  pour des temps de reformage plus longs que ceux explorés par Nakagawa dans des conditions opératoires proches de l'application visée, les nanodiamants sont choisis, dans la suite de ces travaux, comme matériau de support de catalyse pour élaborer la membrane de reformage. Ce choix s'appuie en particulier sur la très forte pente initiale de production de carbone comparativement aux autres supports (cf. **Fig. I.10** et **Fig. I.11**). L'idée suivie ici est de tenter de déterminer les conditions d'élaboration et de fonctionnement permettant de retarder au maximum dans le temps, le palier de passivation tout en gardant cette pente initiale caractéristique du rendement de conversion. Les raisons visant à expliquer les performances correctes de ce type de support de catalyse restent floues. Le catalyseur utilisé est, sans surprise, le nickel qui permet d'obtenir des résultats très honorables pour un coût économique relativement faible.

## **I.4 Membrane de filtration**

### **I.4.1 Principe**

Le système de filtration, placé en aval de la membrane de reformage, doit permettre de laisser passer uniquement l'hydrogène. Il est élaboré à partir d'une céramique de type pérovskite. Parmi les pérovskites, certaines sont conductrices électriques : la conduction peut être du type ionique, électronique et/ou protonique. Ce dernier type de conduction, dont la théorie sera détaillée ultérieurement, s'appuie sur un mécanisme physique faisant appel aux propriétés du réseau cristallin de la céramique. Ne s'agissant aucunement d'un transport en phase gazeuse, la conduction protonique est effective dans une membrane dense ; l'hydrogène peut donc diffuser au travers de la membrane qui reste imperméable aux autres gaz issus du reformage. Ainsi, en favorisant la conduction protonique, et en rendant possible l'oxydation de l'hydrogène et sa recombinaison de part et d'autre de la membrane, ainsi que le transfert des électrons correspondant, il est donc théoriquement possible de filtrer de l'hydrogène d'un mélange gazeux. Selon, les propriétés électriques intrinsèques de la pérovskite, plusieurs cas de figures sont possibles et sont représentés sur la **Fig. I.13**.



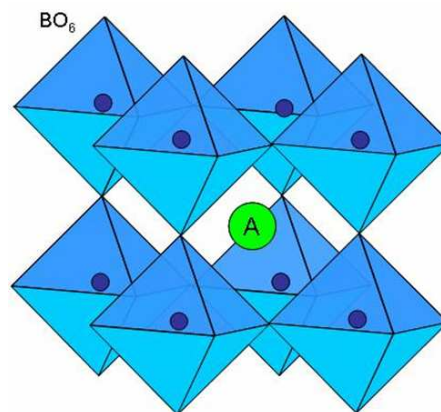
La céramique peut présenter une conductivité mixte et ainsi permettre de conduire les protons et les électrons (**Fig. I.13.a**). On parle alors d'un fonctionnement non galvanique du système où la force électromotrice est la différence des pressions partielles en hydrogène de chaque côté de la membrane.

Si la céramique ne possède pas une conductivité électronique suffisamment importante, la membrane est alors élaborée à partir d'un biphasé tel qu'un cermet (céramique-métal) où la phase métallique permet, notamment, de transférer les électrons d'une électrode à l'autre (**Fig. I.13.b**). Généralement, dans ce type d'application, le métal choisi est le nickel. En effet, outre qu'il est bon conducteur électronique, il présente également, comme on a pu le lire plus haut, une grande affinité vis-à-vis de l'hydrogène et joue le rôle de catalyseur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Ainsi, ce dernier vient s'adsorber à la surface du nickel par chimisorption, et subit une dissociation moléculaire réversible. Dans cette configuration, comme dans la première, le fonctionnement du système est non-galvanique et la force électromotrice est, de nouveau, la différence des pressions partielles en hydrogène de chaque côté de la membrane. Un paramètre primordial, à prendre en compte dans un tel système, est la densité de points triples présents à la surface de ce cermet. En effet, les points triples sont les lieux de jonction entre la phase gazeuse, la phase céramique et la phase métallique et constituent les seuls localisations de la membrane où la réaction permettant d'obtenir les protons et les électrons peut se produire.

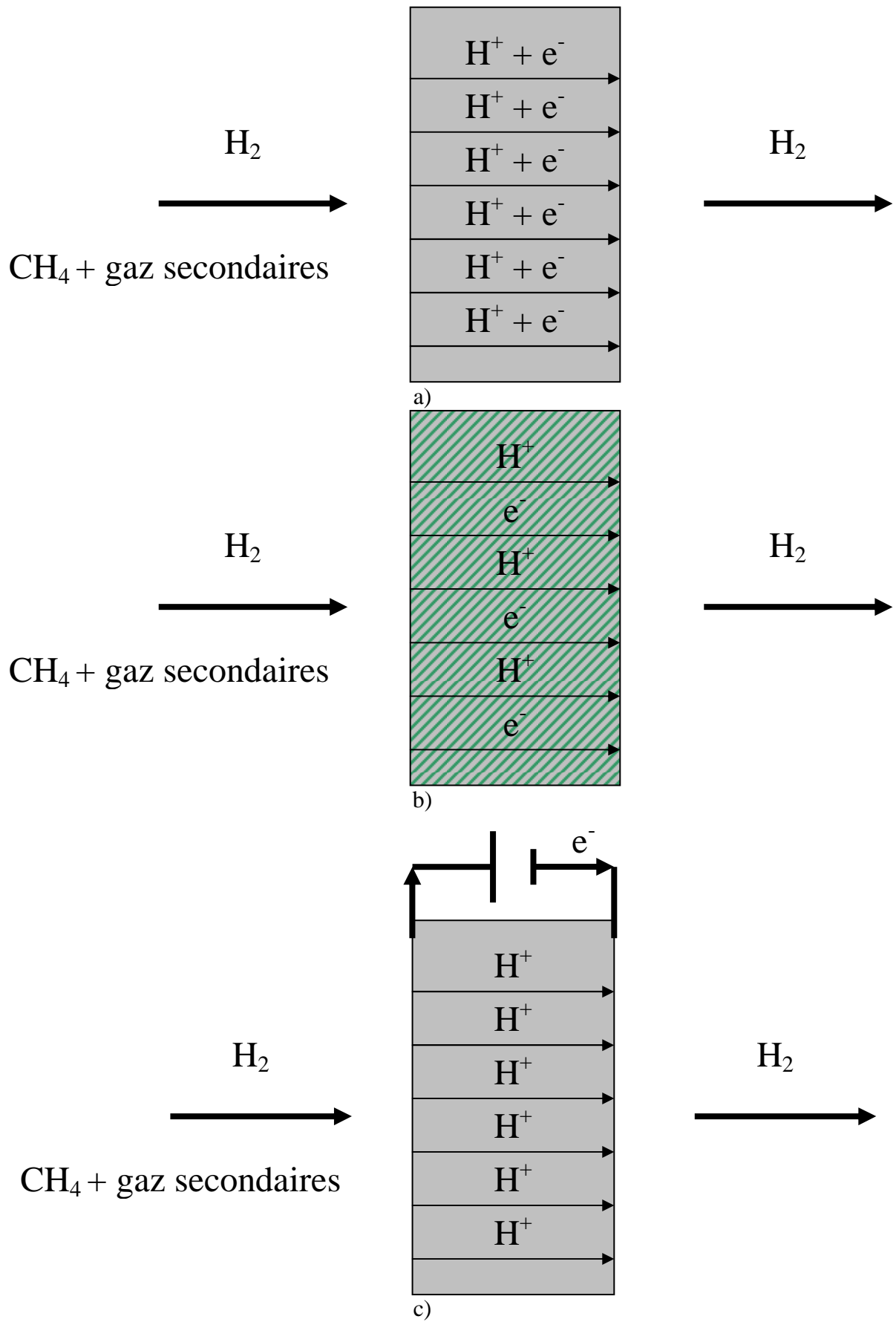
Enfin, la dernière possibilité, si la réalisation d'une membrane biphasée est trop contraignante, est de coupler la céramique conductrice protonique à un générateur de tension externe qui assure l'oxydation et la recombinaison de l'hydrogène ainsi que le passage des électrons d'un côté à l'autre de la membrane (**Fig. I.13.c**). Le fonctionnement du système est alors qualifié de galvanique et la force électromotrice est la différence des potentiels électriques appliqués de chaque côté de la membrane.

## I.4.2 Pérovskites

Le matériau utilisé permettant la conduction des protons est issu de la famille des oxydes de type pérovskite. Ce terme provient du nom du minéralogiste russe L.A Perowski et désigne les oxydes de formule générale  $ABO_3$ . Dans cette structure, les atomes A, de la famille des alcalino-terreux ou des métaux de transition, sont en coordinance 12 et à environnement cubique d'oxygène. Les atomes B, de la famille des métaux de transition ou des terres rares, sont en coordinance 6 à environnement octaédrique d'oxygène. En d'autres termes, cette structure est composée d'octaèdres  $BO_6$  liés par leurs sommets dans les trois directions de l'espace cristallographique. Les atomes A sont alors placés dans les sites vacants laissés par les octaèdres.



**Fig. I.14** – Représentation cristalline d'une pérovskite



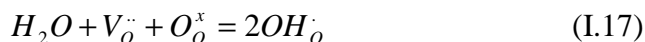
**Fig. I.13** – Différentes configurations de l'étage de purification

### I.4.3 Conduction protonique

#### I.4.3.a Théorie

La conduction des protons au sein de la pérovskite s'appuie sur la présence de lacunes d'oxygène au sein de son réseau cristallin. Outre celles qui sont d'origine thermique, les lacunes d'oxygène apparaissent par substitution partielle du cation B par un cation X, de valence inférieure, dans le but de créer des défauts chargés négativement. Ces derniers sont alors compensés par des lacunes d'oxygène afin de conserver l'électroneutralité de la molécule. On obtient ainsi une pérovskite de formule générale  $AB_{1-x}X_xO_{3-x}$  où X est le cation substituant et x le taux de substitution.

Ces lacunes du sous-réseau oxygène vont ainsi permettre l'incorporation des défauts protoniques ( $= OH^\cdot_O$ ) via la réaction (I.17) qui peut être considérée comme une réaction d'amorçage du mécanisme de conduction protonique. Cette réaction correspond à un traitement sous vapeur d'eau à haute température de la pérovskite [34] [35] :



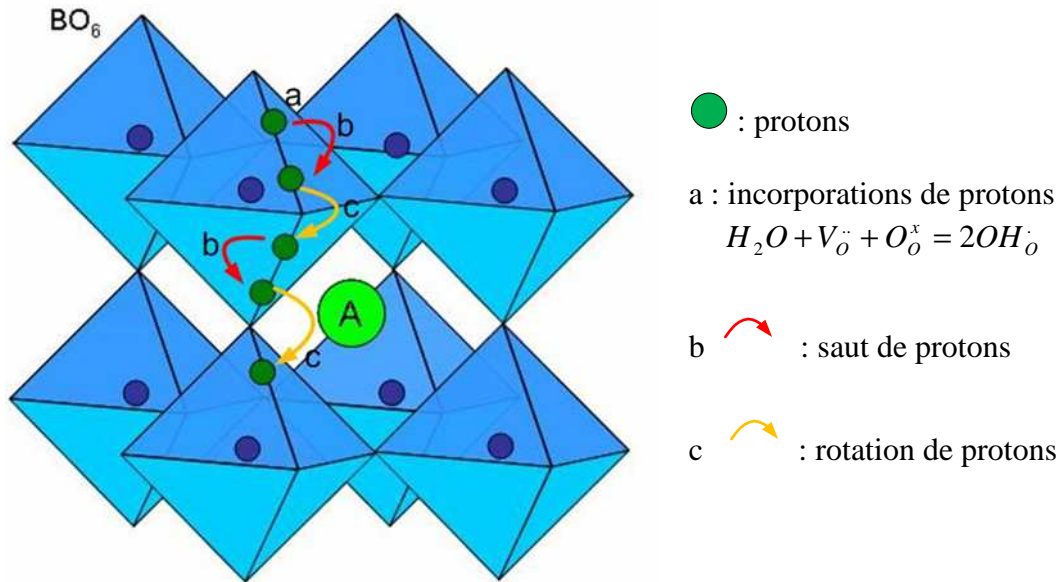
Cette réaction peut être interprétée comme étant acido-basique. En effet, une liaison O-H est créée à partir d'un atome oxygène de la pérovskite et de l'atome d'hydrogène issu de la dissociation de la molécule d'eau. Cette liaison est d'autant plus stabilisée que le sous-réseau oxygène de la pérovskite présente un caractère basique.

Les diverses applications mettant en jeu, au cours de leur fonctionnement, la conduction protonique montrent que, généralement, les protons s'appuient sur des entités ioniques ( $OH^-$  et  $H_3O^+$ ) ou moléculaires ( $H_2O$ ) pour pouvoir se déplacer. Mais dans le cas des pérovskites, seuls les protons migrent à travers le réseau cristallin : il n'y a pas de déplacements des entités  $OH^\cdot$  incorporées via la réaction (I.17).

Les simulations de dynamique quantique moléculaire [36] [37] ont permis de faire des avancées importantes dans la compréhension du phénomène de transport des protons à travers le réseau cristallin d'une pérovskite. Les résultats de ces simulations sont concordants avec l'expérimentation et montrent que les protons peuvent facilement se déplacer par rotation autour de leur ion hôte oxygène, l'énergie d'activation associée étant de l'ordre de 0.1eV.

Ils peuvent également se déplacer par saut d'un octaèdre d'oxygène à l'autre en utilisant les vibrations du sous-réseau oxygène de la pérovskite. Ce déplacement demande une énergie d'activation plus importante que pour le mécanisme précédent associé à une rotation. Les vibrations du réseau, d'origine thermique, permettent de diminuer temporairement la distance entre deux atomes d'oxygène de deux octaèdres différents et, par conséquent, diminuer l'énergie d'activation d'un tel mouvement jusqu'à 0.5eV. Ce transfert de protons peut même se faire de manière adiabatique si la distance O-O devient ponctuellement inférieure à 0,265nm.

La conduction protonique dans une pérovskite se résume donc à trois étapes, comme illustré sur la **Fig. I.15**). La première consiste en la création de lacunes d'oxygène par substitution. La seconde correspond à l'hydratation du matériau, permettant l'incorporation des défauts protoniques au sein de la structure cristalline. Enfin, la dernière est le transport des protons, par rotation et par saut, qui s'effectue grâce aux vibrations du réseau cristallin engendrées par la température imposée au matériau.



**Fig. I.15** – Conduction protonique au sein d'une pérovskite

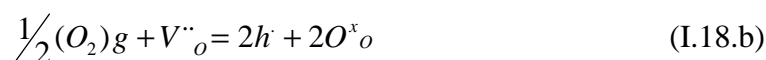
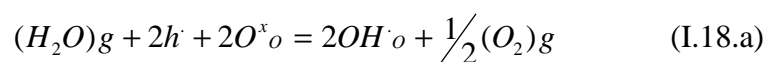
#### I.4.3.b Influence de différents paramètres sur le choix de la pérovskite

Différents paramètres interviennent dans le choix de la pérovskite, susceptible d'être utilisée comme conductrice protonique pour élaborer la membrane de filtration. Ainsi, on doit prendre en compte les aspects du matériau liés à sa :

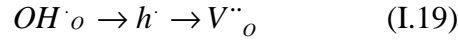
- Concentration en défauts protoniques
- Stabilité chimique dans l'environnement de travail

##### ❖ Concentration en défauts protoniques

La maîtrise de la concentration en défauts protoniques et son optimisation sont indispensables pour l'utilisation d'une pérovskite comme conductrice protonique. De ce fait, la réaction (I.17), correspondant à l'incorporation de ces défauts lors de l'étape d'hydratation, peut être décomposée comme la somme des deux réactions suivantes:

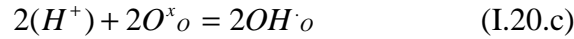
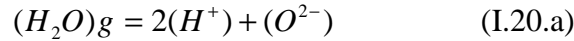


Cette décomposition de la réaction (I.17) permet de montrer qu'une compétition entre les différents défauts chargés positivement constitués par les lacunes d'oxygène ( $V''_o$ ), les trous électroniques ( $h^\cdot$ ) et les défauts protoniques ( $OH^\cdot_o$ ) peut avoir lieu. Etant donné que, pour les relations (I.18.a) et (I.18.b), on constate une consommation de gaz, on en déduit que leur entropie de réaction est négative. Ces réactions ont donc tendance à se déplacer dans le sens des réactifs lorsque la température augmente. Autrement dit, à pressions partielles fixées, en augmentant la température, on va favoriser la formation des trous électroniques puis des lacunes d'oxygène.



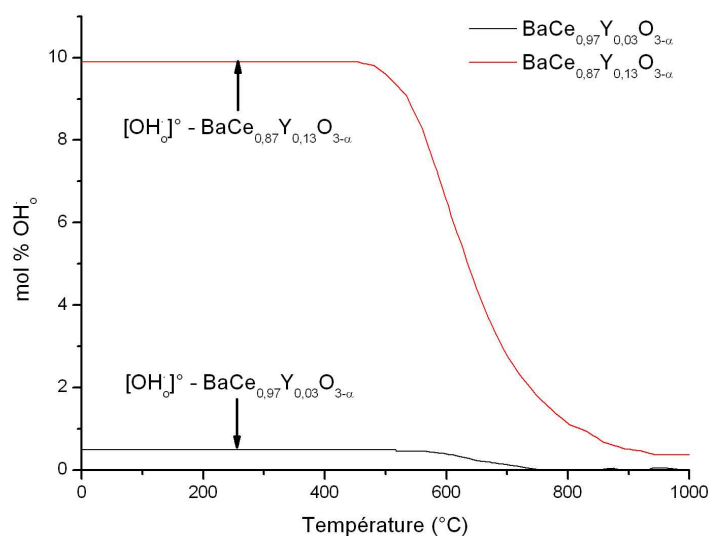
Cette tendance est néfaste dans la mesure où, si les défauts protoniques disparaissent, la pérovskite ne peut plus conduire les protons et peut devenir éventuellement conductrice ionique. Les températures précises auxquelles se déroulent ces transitions de la nature des défauts chargés positivement sont déterminées par la pression partielle en eau et par les différentes constantes d'équilibre des réactions (I.18.a) et (I.18.b). De la même manière, à température fixée, il existe une limite haute en pression partielle en eau à ne pas dépasser pour ne pas éliminer les défauts protoniques.

La réaction (I.17) peut être également écrite comme la somme des trois réactions suivantes :



On peut remarquer, dans un premier temps, que la réaction (I.20.a), contrairement aux réactions (I.20.b) et (I.20.c), ne dépend pas de la nature de l'oxyde car elle ne fait pas intervenir les sites oxygène de la pérovskite. La réaction (I.20.b) est favorisée pour un oxyde ayant un réseau stable et possédant une concentration en lacunes d'oxygène importante. L'équation (I.20.c) décrit la formation des deux liaisons OH à partir des protons et des atomes d'oxygène présents dans la structure cristalline de la pérovskite. Cette réaction reflète le caractère basique du réseau oxygène, autrement dit l'équation (I.20.c) est favorisée pour les pérovskites basiques formant des liaisons O-H de fortes énergies.

Un dernier paramètre, intervenant dans le choix d'une pérovskite conductrice de protons, est la concentration limite en défauts protoniques incorporables au sein de sa structure cristalline. Ce terme, noté  $[OH^\cdot_o]^\circ$ , est toujours inférieur à la valeur théorique imposée par le taux de substitution. Il peut être considéré comme une limite de solubilité, dépendante de la concentration en lacunes d'oxygène  $[V''_o]$  et du taux de substitution  $x$ . Cette valeur limite des défauts protoniques est, selon les données de la littérature, dépendante également de la structure cristalline de l'oxyde. Ainsi, la valeur de  $[OH^\cdot_o]^\circ$  est importante pour les oxydes de faible compacité. Ces derniers sont obtenus par l'insertion dans les sites octaédriques de cations de fort encombrement stérique, provoquant une expansion des cages d'oxygène.



**Fig. I.16** – Concentration des défauts protoniques dans différentes pérovskites en fonction de la température [34]

L'évolution en fonction de la température de la concentration en défauts protoniques de deux pérovskites, préalablement hydratées, est représentée sur la **Fig. I.16**). A faible température, elle est égale à leurs concentrations limites  $[\text{OH}_\text{O}]^\circ$  respectives et demeurent indépendantes de la température jusqu'à environ 500°C où l'on observe, pour chaque céramique, une chute de  $[\text{OH}_\text{O}]$ . Ce comportement correspond au changement de nature des défauts chargés positivement selon la séquence décrite par la relation (I.19). Ce phénomène conduit, à terme, à l'inhibition totale de la conduction protonique dans la pérovskite. En résumé, le choix du matériau doit nécessairement se porter sur celui qui présente la concentration limite  $[\text{OH}_\text{O}]^\circ$  la plus importante possible.

#### ❖ Stabilité chimique

Comme on l'a souligné dans la première partie concernant la membrane de reformage, la pérovskite, utilisée comme matériau pour la membrane protonique, est éventuellement amenée à être en contact avec une atmosphère contenant  $\text{CO}_2$ . Par conséquent, avec de telles conditions de fonctionnement, cette céramique doit fournir des gages de stabilité chimique.

Or, une situation conflictuelle existe dans le choix de la pérovskite. En effet, on a vu, dans le paragraphe précédent, que l'incorporation des défauts protoniques est avantageée par une grande basicité du sous-réseau oxygène. Or, celle-ci peut également entraîner l'oxyde à réagir facilement avec des gaz acides, voire amphiprotiques tels que  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , pour former des carbonates ou des hydroxydes. Ainsi, dans le cas d'une réaction entre une pérovskite de type  $\text{ABO}_3$  avec  $\text{CO}_2$ , les réactions suivantes peuvent se produire :



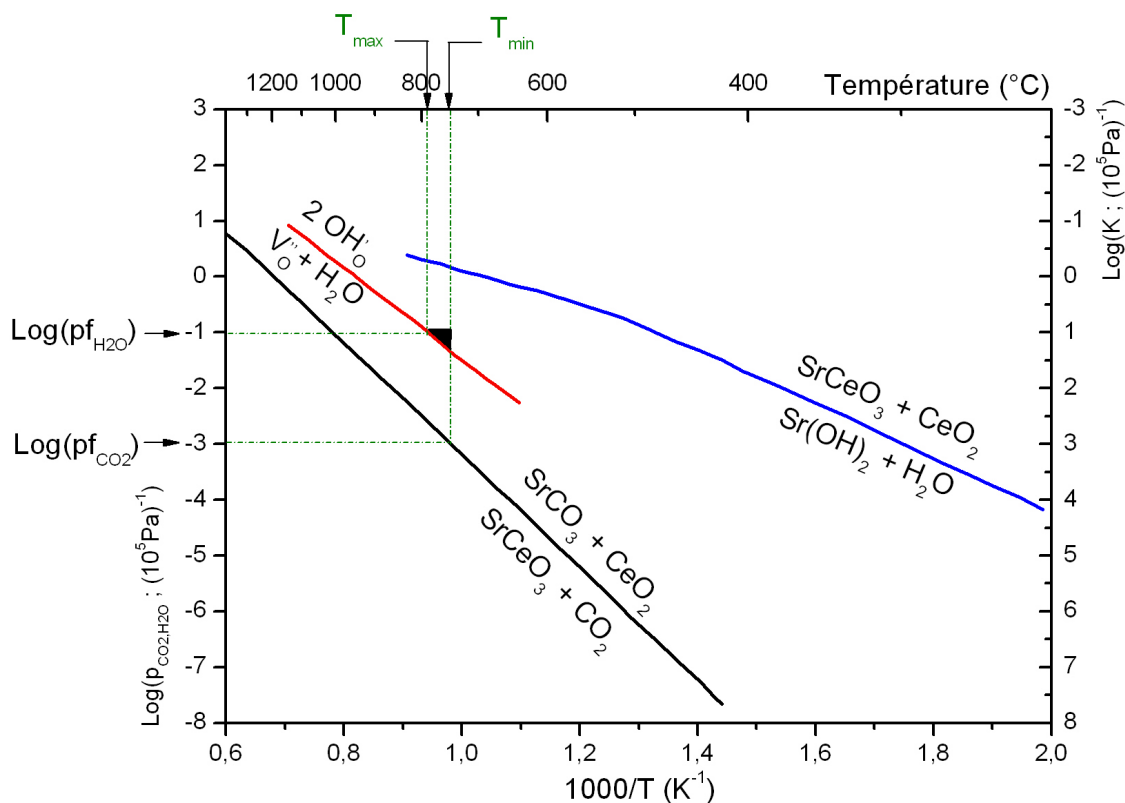
L'enthalpie de formation de la pérovskite à partir des oxydes binaires reflète non seulement la compatibilité des cations A et B à former la structure de la pérovskite, mais également la stabilité du carbonate  $\text{ACO}_3$  vis-à-vis de l'oxyde AO. Le facteur de tolérance

défini par le rapport des rayons  $\frac{R_A}{R_B}$  permet de prévoir la stabilité de la céramique. Ainsi, plus ce facteur est élevé, plus la pérovskite devient stable. Par conséquent, pour un atome A donné, on observe que les titanates ( $R_B = 61\text{pm}$ ) sont plus stables que les zirconates ( $R_B = 84\text{pm}$ ) qui sont eux-mêmes plus stables que les cérates ( $R_B = 87\text{pm}$ ).

Enfin, l'influence de la pression en  $\text{CO}_2$  est également importante dans la mesure où elle permet de déterminer la température minimale d'application de la pérovskite. En dessous de celle-ci, la céramique a tendance à se décomposer en oxydes binaires.

### I.4.3.c Conclusion

Les différents aspects abordés dans cette partie, qui concerne la théorie des conducteurs protoniques, ont montré que le choix du matériau, pour la mise en œuvre de la membrane, doit obéir à plusieurs critères qui s'avèrent parfois contradictoires. Ce choix doit respecter les critères d'environnement dans lequel la membrane est amenée à travailler. On a évoqué précédemment que la formation de porteurs de charges protoniques dépend de la pression partielle en  $\text{H}_2\text{O}$  dans le milieu. Par conséquent, à un  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  donné, noté  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  sur la **Fig. I.17**), correspond une température limite de fonctionnement au-delà de laquelle l'incorporation des défauts protoniques au sein de la structure cristalline ne se produit plus. La pression partielle en  $\text{CO}_2$ , notée  $p_{\text{CO}_2}$ , va, quant à elle, déterminer la température minimale de fonctionnement en dessous de laquelle la décomposition chimique de la pérovskite en oxydes binaires se produit. La **Fig. I.17**) représente la construction géométrique qui permet de déterminer cette gamme de température de fonctionnement. La pérovskite choisie est  $\text{SrCeO}_3$  et les pressions partielles en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  adoptées sont respectivement de 100hPa et 1hPa.



**Fig. I.17** – Détermination de la gamme de température de fonctionnement d'une pérovskite [34]



Le choix du cation B doit être également soumis à des compromis. En effet, il doit être de taille moyenne et de nature amphotérique. S'il présente une taille trop faible, il favorise la formation d'une pérovskite de forte compacité et, par conséquent, conduit à la diminution de  $[\text{OH}^\cdot\text{O}]^\circ$ . Si sa taille est trop importante, la valeur du facteur de stabilité  $\frac{R_A}{R_B}$  diminue ainsi que la stabilité du matériau vis-à-vis de  $\text{CO}_2$ . Si B présente un caractère trop acide, il est alors difficile d'incorporer les défauts protoniques au sein de la pérovskite. Si B est trop basique, il favorisera la réaction avec des gaz tels que  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### I.4.4 Résultats de la littérature

Cette étude bibliographique, sur les différentes pérovskites pouvant être utilisées comme matériaux pour la membrane de filtration, se limite aux pérovskites simples de type  $\text{ABO}_3$  et ne considère pas les pérovskites dites complexes de type  $\text{A}_2(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_6$  et  $\text{A}_3(\text{B}'\text{B}''_2)\text{O}_9$ . Ces dernières sont difficiles à synthétiser et leurs éventuelles meilleures performances par rapport aux pérovskites simples restent encore à prouver.

La majorité des études, présentées dans la littérature, menées sur ces pérovskites conductrices protoniques se sont orientées principalement vers les cérites de baryum ( $\text{BaCeO}_3$ ), les cérites de strontium ( $\text{SrCeO}_3$ ) et les zirconates de baryum ( $\text{BaZrO}_3$ ). De nombreux substituants ont été testés sur ces différentes céramiques. Des manipulations pour en évaluer le comportement électrique, la stabilité chimique sous différentes atmosphères ainsi que la frittabilité ont été effectuées et seront également menées au cours de ces travaux dans le chapitre IV).

##### I.4.4.a $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-a}$

Cette famille de matériaux présente l'avantage d'afficher une conductivité protonique élevée dans une gamme de température allant de  $400^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ . Celle-ci s'accompagne également d'une conductivité ionique non négligeable, avec un nombre de transport proche de 0,15. Sa conductivité électronique est, en revanche, très faible avec un nombre de transport généralement inférieur à 0,1. Les publications montrent généralement qu'une transition de nature des entités dominant la conduction électrique se produit quand la température augmente. Suivant la nature et le taux de substitution, cette transition peut avoir lieu dès  $600^\circ\text{C}$ . Ces matériaux ont en revanche le désavantage d'être instables chimiquement vis à vis du  $\text{CO}_2$ .

##### I.4.4.b $\text{SrCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-a}$

La tendance présente les cérites de strontium comme des pérovskites dont la conductivité protonique est moins importante que pour les cérites de baryum, mais avec une conductivité électronique plus élevée que les  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-a}$ . De plus, leur conductivité ionique étant faible, leur utilisation comme membrane de filtration pourrait constituer une solution efficace si l'on n'arrive pas à améliorer les propriétés de conduction électronique enregistrées pour les cérites de baryum.



#### I.4.4.c BaZr<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>

Les zirconates de baryum présentent généralement des conceptions protoniques inférieures d'un ordre de grandeur par rapport aux cérites de baryum. En revanche, ils sont plus stables vis à vis du CO<sub>2</sub>. Néanmoins, leur aptitude au frittage est très faible et ils nécessitent de longs traitements thermiques à très haute température. Cette dernière caractéristique est gênante, dans le cadre de ces travaux, dans l'éventualité de co-fritter une membrane de reformage poreuse avec une membrane dense en zirconate de baryum.

#### I.4.4.d Récapitulatif des résultats de la littérature

Les tableaux suivants résument les résultats obtenus à 600°C, présentés dans la littérature, avec les matériaux de la famille de BaCe<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>, SrCe<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub> et BaZr<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>. Ils sont classés en fonction de leur conductivité électrique. Les abréviations utilisées dans ce tableau sont :

- $\sigma$  pour la conductivité électrique mesurée en mS/cm
- Dr pour la densité relative exprimée en %
- At pour l'atmosphère de caractérisation
- Cf pour le cycle de frittage

référence	pérovskite	$\sigma$	Dr	At	Cf
[38]	BaCe <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.4</sub> In <sub>0.2</sub> O <sub>3-α</sub>	25		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	
[39]	BaCe <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-α</sub>	20	> 95	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1700°C / 10h
	BaCe <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.1</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-α</sub>	15	> 95		
[40]	BaCe <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> O <sub>3-α</sub>	15	95	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1665°C / 10h
[41]	Ba <sub>0.95</sub> La <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.85</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>3-α</sub>	5.7	> 95	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1650°C / 10h
[42]	BaCe <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>3-α</sub>	4.37	92	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1550°C / 10h
[43]	Ba <sub>1.05</sub> CeO <sub>3-α</sub>	2	95	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	
[44]	Ba <sub>1.03</sub> Ce <sub>0.8</sub> Er <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	95.5	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1650°C / 24h
[45]	BaCe <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> O <sub>3-α</sub>	1.5	97	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	
[46]	BaCe <sub>0.97</sub> Y <sub>0.03</sub> O <sub>3-α</sub>	1.5		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1300°C / 24h
[47]	BaCe <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.4</sub> Sc <sub>0.2</sub> O <sub>3-α</sub>	0.258		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (5%)	
	BaCe <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.4</sub> Sc <sub>0.2</sub> O <sub>3-α</sub>	1.06			
[48]	Ba <sub>1.04</sub> Ce <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>	0.009	99	H <sub>2</sub> O/ Ar	1650°C / 4h
[49]	BaCe <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-α</sub>			H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (5%)	
[50]	BaCe <sub>0.97</sub> Gd <sub>0.03</sub> O <sub>3-α</sub>			H <sub>2</sub> O/ Ar	
	BaCe <sub>0.97</sub> Nd <sub>0.03</sub> O <sub>3-α</sub>			H <sub>2</sub> O/ Ar	
	Ba <sub>0.95</sub> Ce <sub>0.85</sub> Zr <sub>0.05</sub> Gd <sub>0.15</sub> O <sub>3-α</sub>				
	Ba <sub>0.95</sub> Ce <sub>0.85</sub> Zr <sub>0.05</sub> Nd <sub>0.15</sub> O <sub>3-α</sub>				

Tab. I.3 – Résultats de la littérature sur les BaCe<sub>1-x'-x</sub>X'<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>

référence	pérovskite	$\sigma$	Dr	At	Cf
[51]	$\text{SrCeO}_3$	7	98	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	$1600^\circ\text{C}/12\text{h}$
[52]	$\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	4.5	97	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (5%)	$1350^\circ\text{C}/2\text{h}$
[51]	$\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	2.5	98	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	$1600^\circ\text{C}/12\text{h}$
[53]	$\text{Sr}_{0.995}\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	2	98	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	
[54]	$\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$	1,25	97	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	$1250^\circ\text{C}/4\text{h}$
[55]	$\text{SrCe}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	1	87	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	$1500^\circ\text{C}/24\text{h}$
[56]	$\text{Sr}(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	0.07	90	$\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$	$1600^\circ\text{C}/10\text{h}$
[57]	$\text{Sr}(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$	0.001	98	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (5%)	$1450^\circ\text{C}/10\text{h}$

**Tab. I.4** – Résultats de la littérature sur les  $\text{SrCe}_{1-x'-x}\text{X}'_x\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$

référence	pérovskite	$\sigma$	Dr	At	Cf
[39]	$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$	1.5	> 95	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	$1800^\circ\text{C} / 5\text{h}$
[58]	$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	0.144	96	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (5%)	$1325^\circ\text{C} / 10\text{h}$
[49]	$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$			$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (5%)	
[59]	$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$	0.5		$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	$1715^\circ\text{C} / 30\text{h}$
	$\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$	0.002			

**Tab. I.5** – Résultats de la littérature sur les  $\text{BaZr}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$

De la même manière que pour les résultats parus concernant le craquage du méthane, les performances, enregistrées avec certaines pérovskites, semblent dans certains cas sujettes à caution. Certes, les méthodes de synthèse de ces matériaux diffèrent et les conditions de caractérisation ne sont pas identiques, ce qui peut effectivement influencer fortement la frittabilité et la conduction électrique ; Aussi, cette étude bibliographique ne permet pas de déterminer le matériau le plus adapté pour cette application. Ainsi, dans le paragraphe IV), on s'attachera donc à préparer des matériaux de type :  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ,  $\text{SrCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ,  $\text{BaZr}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$ , suivant un protocole de synthèse identique. Ils seront ensuite caractérisés électriquement dans les mêmes conditions expérimentales.

### I.4.5 Théorie et calcul du flux de perméation

Les membranes de filtration peuvent être caractérisées par leur flux de perméation [60] [61]. Afin d'établir les lois régissant le calcul de celle-ci, il est nécessaire de supposer que le flux de chaque porteur de charge  $k$  ne dépend uniquement que des forces chimiques et électriques. Ce flux est proportionnel à un coefficient de transport tel que la diffusivité, la mobilité ou la conductivité ( $\sigma$ ). Dans ce dernier cas, pour une espèce  $k$ , il peut être écrit :

$$j_k = \frac{-\sigma_k}{z_k^2 \times e^2} \times \left( \frac{d\mu_k}{dx} + z_k \times e \times \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (\text{I.22})$$

Le terme dans la parenthèse représente les gradients de potentiels chimique ( $\mu$ ) et électrique ( $\Phi$ ) et le terme  $z_k \times e$  la charge de l'espèce considérée. Dans le cas d'une membrane fonctionnant de façon galvanique, on peut considérer que la somme des courants partiels de chaque espèce chargée est égale à la densité de courant appliquée ( $= I_{total}$ ) par le générateur de tension externe :

$$I_{total} = \sum_k z_k \times e \times j_k = \sum_k \frac{-\sigma_k}{z_k \times e} \times \left( \frac{d\mu_k}{dx} + z_k \times e \times \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (I.23)$$

Le gradient de potentiel électrique peut être déterminé par la relation suivante :

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{-I_{total}}{\sigma_{total}} - \sum_i \frac{-t_i}{z_i \times e} \times \frac{d\mu_i}{dx} \quad (I.24)$$

Où  $t_i$ , défini par  $t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{total}}$ , représente le nombre de transport de la charge  $i$  considérée, on obtient ainsi :

$$j_k = \frac{-\sigma_k}{z_k^2 \times e^2} \times \left( \frac{d\mu_k}{dx} - z_k \times e \times \frac{I_{total}}{\sigma_{total}} + z_k \times \sum_i \frac{-t_i}{z_i \times e} \times \frac{d\mu_i}{dx} \right) \quad (I.25)$$

En introduisant les équilibres entre les espèces chargées et neutres, on peut écrire dans le cas des ions oxygènes et des protons :



$$d\mu_O + 2d\mu_{e^-} = d\mu_{O^{2-}} \quad (I.26.b)$$



$$d\mu_H = d\mu_{H^+} + d\mu_{e^-} \quad (I.26.d)$$

En insérant ces deux équations dans la relation et en utilisant le fait que la somme des nombres de transport des différentes espèces chargées est égale à 1, on peut alors écrire :

$$j_{O^{2-}} = \frac{-\sigma_{total} \times t_{O^{2-}}}{4 \times e^2} \times \left[ (t_{e^-} + t_{H^+}) \times \frac{d\mu_O}{dx} + 2 \times t_{H^+} \times \frac{d\mu_H}{dx} + 2 \times e \times \frac{I_{total}}{\sigma_{total}} \right] \quad (I.27.a)$$

$$j_{H^+} = \frac{-\sigma_{total} \times t_{H^+}}{2 \times e^2} \times \left[ t_{O^{2-}} \times \frac{d\mu_O}{dx} + 2 \times (t_{e^-} + t_{O^{2-}}) \times \frac{d\mu_H}{dx} - 2 \times e \times \frac{I_{total}}{\sigma_{total}} \right] \quad (I.27.b)$$

En supposant que :

$$d\mu_O = \frac{R \times T}{2} \times d \ln p_{O_2} \quad (I.28.a)$$

$$d\mu_H = \frac{R \times T}{2} \times d \ln p_{H_2} \quad (I.28.b)$$

Où R et T représentent respectivement la constante des gaz parfaits et la température du système, on obtient alors :

$$j_{O^{2-}} = \frac{-R \times T \times \sigma_{total} \times t_{O^{2-}}}{8 \times e^2} \times \left[ (t_{e^-} + t_{H^+}) \times \frac{d \ln p_{O_2}}{dx} + 2 \times t_{H^+} \times \frac{d \ln p_{H_2}}{dx} + \frac{4}{R \times T} \times e \times \frac{I_{total}}{\sigma_{total}} \right] \quad (I.29.a)$$

$$j_{H^+} = \frac{-R \times T \times \sigma_{total} \times t_{H^+}}{2 \times e^2} \times \left[ \frac{t_{O^{2-}}}{2} \times \frac{d \ln p_{O_2}}{dx} + (t_{e^-} + t_{O^{2-}}) \times \frac{d \ln p_{H_2}}{dx} - \frac{2}{R \times T} \times \frac{I_{total}}{\sigma_{total}} \right] \quad (I.29.b)$$

Ce qui en intégrant sur l'épaisseur de la membrane L :

$$j_{O^{2-}} = \left[ \frac{-R \times T}{8 \times e^2} \times \int_{p_{O_2}^i}^{p_{O_2}^f} \sigma_{total} \times t_{O^{2-}} \times (t_{e^-} + t_{H^+}) \times d \ln p_{O_2} + \frac{-R \times T}{4 \times e^2} \times \int_{p_{H_2}^i}^{p_{H_2}^f} \sigma_{total} \times t_{O^{2-}} \times t_{H^+} \times d \ln p_{H_2} + \frac{I_{total}}{2 \times e} \times \int_0^L t_{O^{2-}} dx \right] \times \frac{1}{L} \quad (I.30.a)$$

$$j_{H^+} = \left[ \frac{-R \times T}{4 \times e^2} \times \int_{p_{O_2}^i}^{p_{O_2}^f} \sigma_{total} \times t_{H^+} \times t_{O^{2-}} \times d \ln p_{O_2} + \frac{-R \times T}{2 \times e^2} \times \int_{p_{H_2}^i}^{p_{H_2}^f} \sigma_{total} \times t_{H^+} (t_{e^-} + t_{O^{2-}}) \times d \ln p_{H_2} + \frac{-I_{total}}{e} \times \int_0^L t_{H^+} dx \right] \times \frac{1}{L} \quad (I.30.b)$$

Dans le cadre de ces travaux, cette étude générale peut être simplifiée dans la mesure où on considère que la membrane de filtration n'est pas conductrice des ions  $O^{2-}$  :

$$j_{O^{2-}} = 0 \quad (I.31.a)$$

$$j_{H^+} = \left[ \frac{-R \times T}{2 \times e^2} \times \int_{p_{H_2}^i}^{p_{H_2}^f} \sigma_{total} \times t_{H^+} \times t_{e^-} \times d \ln p_{H_2} + \frac{-I_{total}}{e} \times \int_0^L t_{H^+} dx \right] \times \frac{1}{L} \quad (I.31.b)$$

Dans le cas d'un système non galvanique, c'est-à-dire ne fonctionnant pas avec un générateur de tension, on a  $I_{total} = 0$  et par conséquent :

$$j_{O^{2-}} = 0 \quad (I.32.a)$$

$$j_{H^+} = \frac{-R \times T}{2 \times e^2 \times L} \times \int_{p_{H_2}^i}^{p_{H_2}^f} \sigma_{total} \times t_{H^+} \times t_{e^-} \times d \ln p_{H_2} \quad (I.32.b)$$

Ainsi, en connaissant les variations de la conductivité et du nombre de transport des protons et des électrons, on peut déterminer le flux de protons traversant la membrane de filtration. Les recherches actuelles, concernant les membranes de filtration élaborées à partir de pérovskites, se sont tournées, dans un premier temps, vers la famille des cérates de strontium. En effet, ils présentent des conductivités protonique et électronique comparables. Néanmoins, leurs performances électriques demeurent insuffisantes pour l'utilisation non-galvanique. Aussi, les études se concentrent actuellement sur les systèmes galvaniques, appelés également pompes à hydrogène, qui consistent à utiliser un matériau à forte conduction protonique, tel que les cérates de baryum, que l'on intercale entre deux électrodes afin de faire passer le courant et forcer ainsi la migration des protons.



# CHAPITRE II :

## Matériels et Méthodes

II.1	Synthèse de poudre par co-précipitation de cations en présence d'oxalate d'ammonium .....	- 39 -
II.1.1	Intérêt de l'utilisation des méthodes par chimie douce .....	- 39 -
II.1.2	Description de la co-précipitation par l'oxalate d'ammonium.....	- 40 -
II.2	Procédé de mise en œuvre des poudres pour l'obtention de membranes : coulage en bande -	42 -
II.1.1	Préparation des barbotines .....	- 42 -
II.1.2	Coulage en bandes.....	- 46 -
II.1.3	Mise en forme et séchage .....	- 46 -
II.1.4	Frittage et co-frittage .....	- 47 -
II.3	Méthodes de caractérisation .....	- 49 -
II.3.1	Caractérisation par Microscopie Electronique .....	- 49 -
II.3.2	Caractérisation électrique : Spectroscopie d'Impédance.....	- 50 -
II.3.3	Caractérisation des performances en reformage .....	- 55 -

L'un des objectifs de cette thèse est de maîtriser les différentes étapes mises en jeu dans la réalisation de ce système de production et de purification d'hydrogène. Parmi celles-ci, et concernant l'élaboration de la membrane de filtration, on trouve la synthèse de précurseurs, puis la mise en forme de la poudre résultante par la technique de coulage en bande. Ce paragraphe va ainsi s'attacher à décrire les différentes manipulations et les appareils utilisés pour les étapes de synthèse et d'élaboration ainsi que les principales méthodes de caractérisation utilisées au cours de ces travaux.

## **II.1 Synthèse de poudre par co-précipitation de cations en présence d'oxalate d'ammonium**

### **II.1.1 Intérêt de l'utilisation des méthodes par chimie douce**

Dans une très grande majorité d'études [62] [63] [64] [65] sur la synthèse des pérovskites, la méthode utilisée est la voie solide ; elle consiste à partir des oxydes métalliques nécessaires à la céramique désirée, de les mélanger dans les conditions stœchiométriques voulues puis de les broyer. Une première calcination, à une température généralement inférieure à 1000°C pendant une dizaine d'heures, permet d'éliminer toutes traces d'impuretés (eau, carbonates éventuels). Le mélange de poudres subit ensuite une deuxième étape de broyage, conduisant à une homogénéisation chimique améliorée et à un meilleur contrôle de la granulométrie finale. La phase pérovskite est alors obtenue après une seconde calcination dont la température et le temps peuvent varier selon la quantité de pérovskite à préparer. Ce procédé, utilisant la diffusion en phase solide, présente l'avantage d'être économique et simple à mettre en œuvre ; néanmoins, il présente un certain nombre de désavantages :

- Difficulté d'obtenir une structure micro-homogène à cause des nombreux agglomérats qui peuvent se créer lors du mélange des oxydes métalliques ; ceci peut être surmonté en multipliant les étapes de calcination entrecoupées par des broyages intermédiaires ;
- Difficulté d'éviter les contaminations durant ces différentes étapes de broyage ;
- Difficulté de fabrication de poudres à faible granulométrie en raison du grossissement de grain intervenant durant les étapes de calcination.

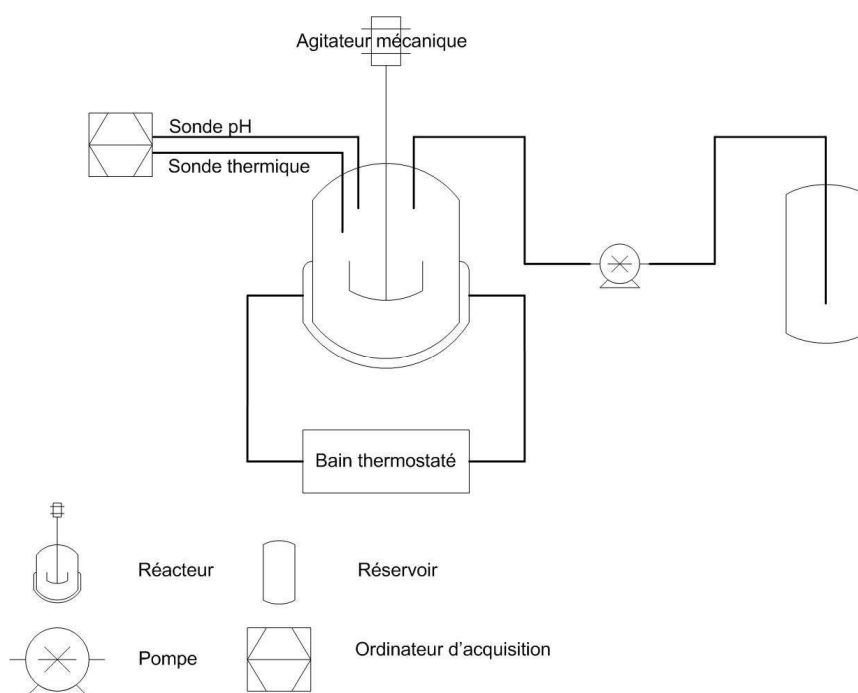
Des méthodes de synthèse alternatives, et notamment par chimie douce en voie humide comme la co-précipitation, la complexation ou le sol-gel, permettent de surmonter ces écueils ; les températures et durées de calcination sont significativement réduites, l'homogénéité chimique est parfaitement contrôlée ainsi que la morphologie de la poudre finale dont la distribution en tailles est aisément décalée vers des dimensions nanométriques. La frittabilité est généralement améliorée et l'apparition de micro-phases parasites évitée.

Dans le cadre de ces travaux, on se concentre sur l'étude et l'optimisation de la méthode de synthèse par co-précipitation. Des agents précipitants tels que les oxalates, les carbonates ou les citrates, qui conditionnent la morphologie du produit final, sont envisageables. Ainsi, Guillemet-Fritsch [66] étudient la taille et la géométrie des grains des pérovskites de type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  obtenus par co-précipitation avec différents agents précipitants : leurs résultats montrent que l'utilisation de citrates inhibe plus le grossissement de grains que les oxalates. Les carbonates donnent, quant à eux, des cristaux polyédriques

tandis que les oxalates, selon le solvant utilisé, conduisent à des morphologies plaquettaires ou aciculaires. L'agent précipitant utilisé, au cours de cette étude, est l'oxalate d'ammonium, ce choix sera expliqué dans le paragraphe IV.

### II.1.2 Description de la co-précipitation par l'oxalate d'ammonium

Le montage expérimental pour synthétiser les pérovskites par co-précipitation est décrit sur la **Fig. II.1**).

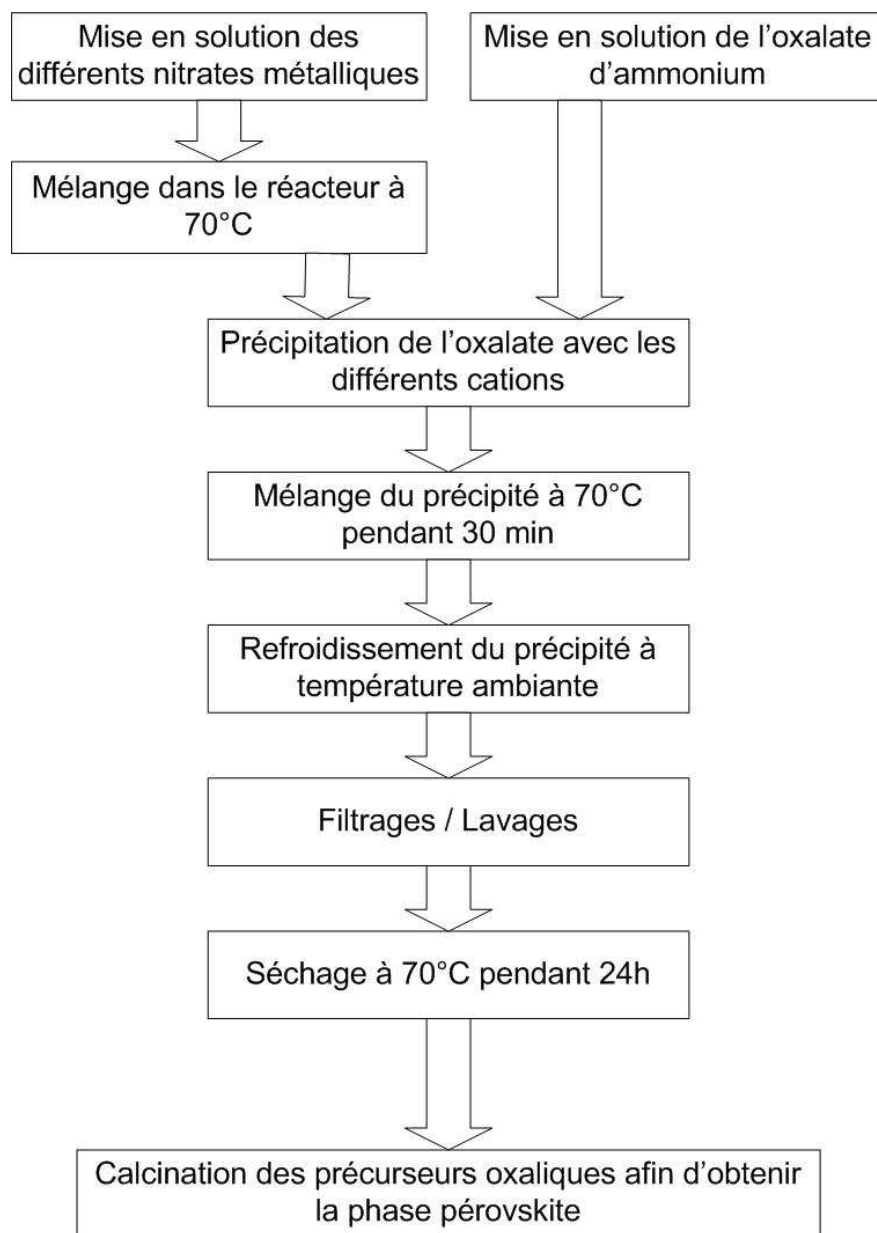


**Fig. II.1** – Schéma du procédé de fabrication de poudres par co-précipitation

Il comprend un réacteur de 1.5L, à double enveloppe, dont la température est contrôlée via l'utilisation d'un bain thermostaté. Le réacteur est couplé à un agitateur mécanique et contient des contre-pales en téflon pour une agitation plus efficace. La vitesse d'ajout de l'oxalate d'ammonium est régulée par une pompe. La température et le pH sont contrôlés à l'aide d'un pHmètre PHM290 piloté par ordinateur.

Les conditions opératoires des premières synthèses de pérovskite, de formule générale  $AB_{1-x}X_xO_{3-\alpha}$ , sont les suivantes : pour 0.03 mole de produit final, les réactifs sont pesés dans les conditions stœchiométriques et dissous pour A, B, X dans respectivement 400mL, 300mL et 100mL d'eau distillée. Les différentes solutions de cations sont ensuite mélangées et portées à 70°C dans le réacteur. Séparément, on prépare et dissout 0.09 mole d'oxalate d'ammonium dans 200mL d'eau distillée. Lorsque le réacteur est stabilisé en température, on introduit la solution d'oxalate d'ammonium à un débit de 100 mL/min. Un précipité blanc apparaît instantanément ; ce dernier est agité, maintenu à 70°C pendant 30 minutes, puis refroidi par convection naturelle jusqu'à température ambiante. On le récupère par décantation, puis on le rince trois fois à l'eau distillée. Le produit final est ensuite séché 24 h à l'étuve à 70°C et broyée dans un mortier. La pérovskite est finalement obtenue après calcination du co-précipité. Ces différentes étapes sont illustrées sur la **Fig. II.2**).





**Fig. II.2** – *Etapes de la co-précipitation de cations par l'oxalate d'ammonium*

Il apparaît très clairement que de nombreux paramètres opératoires peuvent influencer le déroulement de cette méthode de synthèse. Leur contribution sur la morphologie des produits finaux est étudiée dans le paragraphe IV).

## **II.2 Procédé de mise en œuvre des poudres pour l'obtention de membranes : coulage en bande**

Après synthèse et calcination, les poudres sont mises en forme afin d'obtenir les membranes de reformage et de filtration avec les microstructures désirées. Le procédé utilisé dans le cadre de ces travaux est le coulage en bande. Cette technique, à faible coût, utilisée dans le monde industriel depuis de nombreuses années, permet, pour un très grand nombre de céramiques différentes [67] [68], la réalisation d'objets plans avec une morphologie et une microstructure contrôlées. De plus, ce procédé offre la possibilité d'empiler et de co-fritter des couches de nature et de microstructure différentes pour obtenir un multimatériau présentant une bonne qualité d'interfaces.

Le coulage en bande est un procédé d'élaboration qui se divise en quatre étapes distinctes et successives :

- Préparation des barbotines
- Coulage en bandes
- Mise en forme et séchage
- Frittage

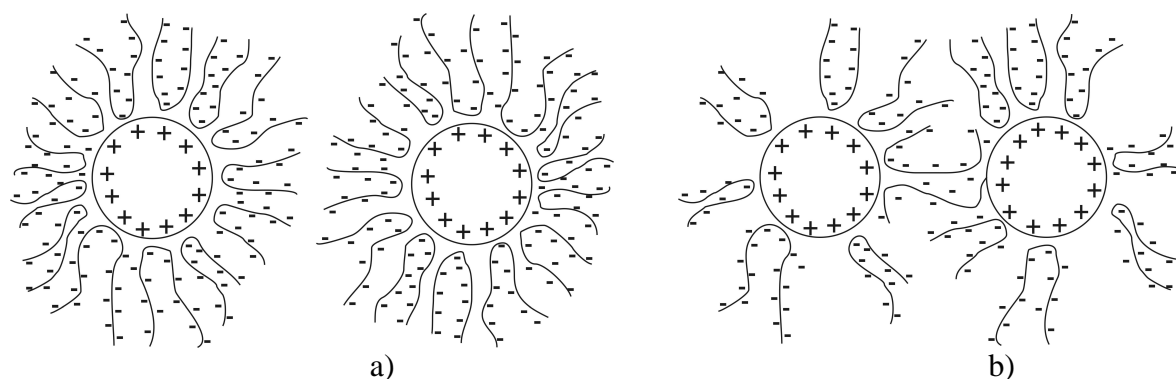
### **II.1.1 Préparation des barbotines**

La préparation des barbotines est une étape déterminante pour ce procédé car elle influence directement les caractéristiques microstructurales des bandes en fin de frittage. Sa maîtrise est une condition absolument nécessaire pour le contrôle du produit final. Les barbotines sont généralement composées de trois constituants : le solvant, le liant et la poudre minérale. Elles peuvent éventuellement contenir, suivant la nature du matériau à mettre en œuvre, un plastifiant, et/ou un dispersant et/ou un agent porogène.

Le solvant est choisi notamment en fonction de sa constante diélectrique  $\epsilon_r$  ; plus  $\epsilon_r$  est importante et plus les répulsions électrostatiques interparticulaires sont intenses, ce qui permet d'améliorer la stabilité de la barbotine en évitant le phénomène de floculation. Il est également choisi en fonction de la poudre à mettre en œuvre ; par exemple, une poudre à caractère basique trop marqué n'est pas compatible avec un certain nombre de solvants standards utilisés couramment pour le coulage en bande. Le choix du solvant est primordial dans la composition finale de la barbotine, car il va décider de celui des autres constituants ; ceux-ci doivent être nécessairement solubles dans le solvant et ne pas réagir avec lui.

Le rôle du liant est, quant à lui, de conférer aux bandes coulées une tenue mécanique suffisante pour en permettre la manipulation. Le plastifiant possède un rôle complémentaire à celui du liant, en ce sens qu'il facilite également la manipulation des bandes crues en les rendant plus flexibles. En effet, un liant est caractérisé par sa température de transition vitreuse, notée  $T_g$ , en dessous de laquelle sa cristallisation rend la bande coulée cassante. Le rôle du plastifiant est d'abaisser cette  $T_g$  au niveau de la température ambiante, voire en dessous, afin de maintenir la souplesse des bandes crues.

Les interactions électrostatiques ne sont pas les seules forces à intervenir au sein de la barbotine ; certaine, comme la gravité, qui dépend de la taille et de la masse des particules et provoque leur sédimentation, peuvent avoir des conséquences néfastes sur la stabilité de la barbotine. Les forces attractives de Van Der Waals, causées par les interactions dipolaires, sont également à limiter ; l'ajout d'un dispersant permet de les contrer car celui-ci se présentant généralement sous la forme de longues chaînes carbonées, se greffant à la surface des particules céramiques, génère alors un nuage de molécules organiques assurant les répulsions stériques. La quantité de dispersant à introduire doit être suffisamment importante pour que toutes les particules minérales puissent être enveloppées par ces chaînes organiques, comme suggérée sur **la Fig. II.3.a)**. Les particules sont alors isolées les unes des autres, d'une part, par l'encombrement stérique créée par le dispersant, et d'autre part, par les répulsions électrostatiques créées pas les fonctions polarisées dont il est le siège. En revanche, si la quantité de dispersant est insuffisante, des ponts entre les différentes particules, représentés sur la **Fig. II.3.b)**, peuvent apparaître. La formation d'agglomérats peut alors intervenir, favorisant la sédimentation, et donc dégradant la stabilité de la barbotine.



**Fig. II.3** – *Encombrement stérique a) et ponts b) créés par les chaînes du dispersant*

Si une microstructure poreuse est finalement requise, des agents porogènes, tels que la résine acrylique, peuvent être également ajoutés dans la barbotine. Ils conduisent, dans le produit coulé et fritté, à une porosité qualifiée abusivement de « macroscopique ». Le rapport entre la masse de poudre céramique et la masse des autres constituants de la barbotine influence aussi fortement la densité finale ; la porosité qui en résulte, qualifiée de « microscopique », est significativement plus fine que celle qui découle de la calcination de porogènes. Ce rapport Solide/Liquide doit être précisément contrôlé si l'on vise un produit final de haute densité.

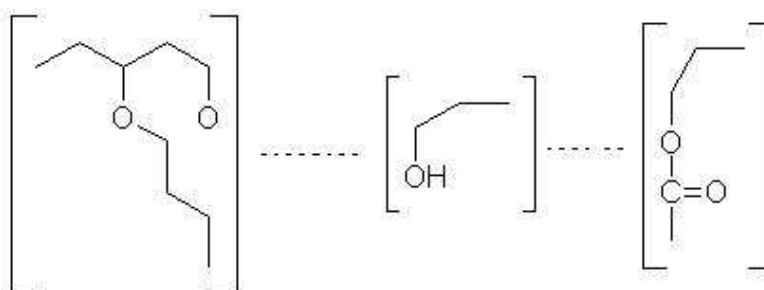
La totalité des constituants organiques ou aqueux de la barbotine est éliminée au cours du séchage et du traitement thermique qui suivent le coulage. Au cours de ces travaux, deux types de coulage en bande sont utilisés :

- Coulage en bande en milieu organique
- Coulage en bande en milieu aqueux

L'utilisation de solvants organiques en général, et pour ce procédé en particulier, est de plus en plus contestée et délaissée au profit de l'utilisation d'une solution aqueuse, évidemment moins toxique et plus respectueux de l'environnement. Or, l'utilisation de l'eau n'est pas toujours possible, en particulier si la poudre présente un caractère basique affirmé. Par ailleurs, l'étape de séchage, en raison du niveau de la tension de surface de l'eau, est moins aisée pour une bande coulée en mode aqueux. En conséquence, on a ici privilégié au maximum le coulage aqueux, tant que les poudres utilisées le permettaient.

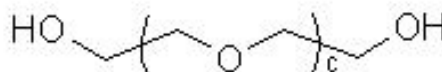
#### II.1.1.a Composition des barbotines en milieu organique

En milieu organique, les barbotines utilisent couramment quatre constituants : un solvant organique, la poudre céramique, un liant et un plastifiant. Le solvant ici est l'éthanol, qui possède une constante diélectrique de 24. Le liant standard compatible avec l'éthanol pour le coulage en bande organique est le Poly(VinylButyral) (PVB) qui présente la particularité d'être soluble dans les solvants faiblement polaires. Sa représentation moléculaire est proposée dans la **Fig. II.4**).



**Fig. II.4** – Molécule de Poly(VinylButyral) (PVB)

Le PVB est par exemple couramment utilisé pour l'élaboration de bandes en alumine, en zircone et en titanate de baryum [69]. Ce polymère est obtenu à partir de la réaction de condensation du butyraldéhyde ou butanal avec l'alcool polyvinylique (PVA). Si le PVB est utilisé, le plastifiant généralement employé est le Poly(EthylèneGlycol) (PEG) représenté sur la **Fig. II.5**).

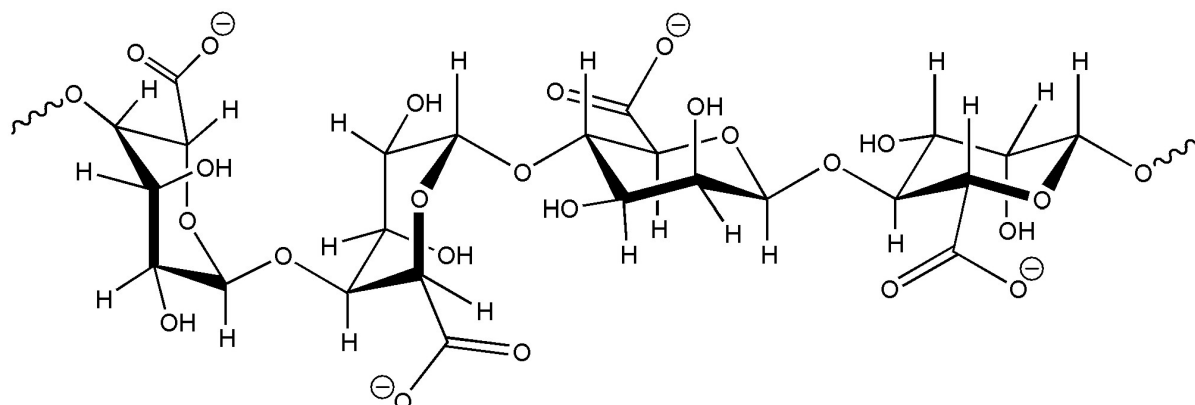


**Fig. II.5** – Molécule de Poly(EthylèneGlycol) (PEG)

#### II.1.1.b Composition des barbotines en milieu aqueux

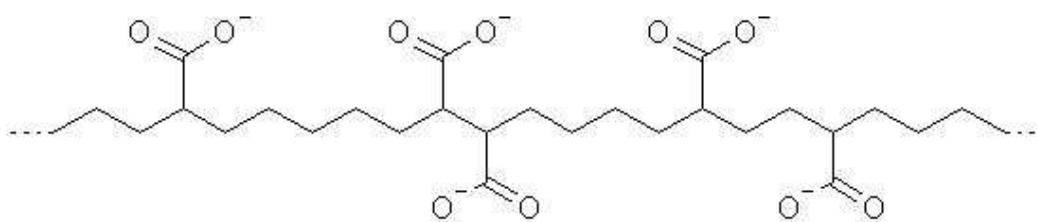
Ce procédé a été développé au sein du Centre des Matériaux par Olivier Sanséau [70] et Arnaud Grosjean [71] durant leurs thèses respectives, dont la problématique était centrée sur l'élaboration par coulage en bandes de cellules de Piles A Combustible (P.A.C) de type Solid Oxyde Fuel Cell (S.O.F.C). Dans ces travaux, les barbotines utilisent quatre constituants : un solvant, une poudre céramique, un liant et un dispersant.

L'eau est donc utilisée ici comme solvant ; elle présente une constante diélectrique (78.5) plus importante que l'éthanol ; les forces électrostatiques interparticulaires sont exacerbées, ce qui favorise la stabilité de la barbotine. Le liant utilisé dans un tel procédé est l'alginate de sodium, représenté sur la **Fig. II.6**). Ce produit naturel, issu des algues brunes marines, est un composé de copolymères binaires d'acide 1,4- $\beta$ -D-mannuronique et d'acide 1,4- $\alpha$ -L-gulonique. L'avantage de cette macromolécule réside en sa capacité à complexer les ions  $\text{Ca}^{2+}$ , en d'autres termes à créer des « ponts  $\text{Ca}^{2+}$  » entre les différentes ions alginate, et donc de former un réseau tridimensionnel stable mécaniquement et conduisant à un gel manipulable après séchage.



**Fig. II.6** – Ion alginate

Le dispersant compatible correspondant est le DOLAPIX ET 85 produit par Zshimmer et Schwarz ; il se présente sous la forme d'une longue chaîne carbonée, comme montrée sur la **Fig. II.7**). A la surface de celle-ci, on observe la présence importante de fonctions carboxylates polarisées.



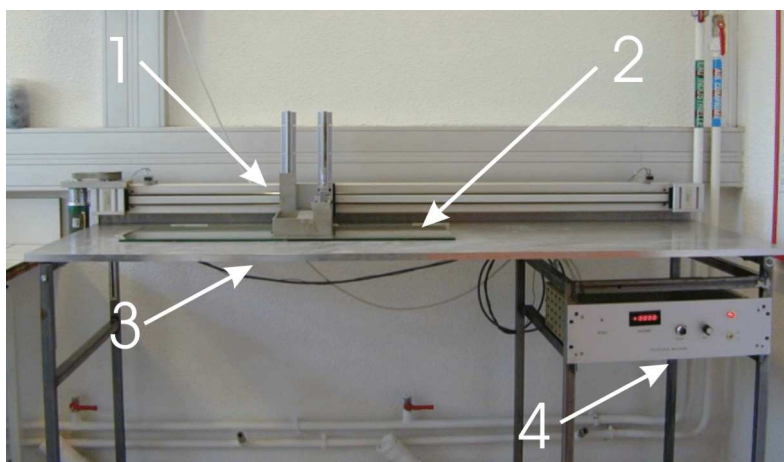
**Fig. II.7** – Molécule de Dolapix ET 85

Avant de pouvoir couler les barbotines, il est nécessaire de les placer, dans un agitateur mécanique pendant 3h, afin d'obtenir une homogénéisation parfaite de celles-ci.

## II.1.2 Coulage en bandes

Le banc de coulage qui est utilisé pour l'élaboration de ces différentes bandes, illustré sur la **Fig. II.8**), est un banc de coulage dit intermittent où le sabot se déplace sur un support plan. Grâce à sa vis micrométrique, il permet d'obtenir une bande à crû d'épaisseur contrôlée.

Afin de faciliter la mise en œuvre de ce procédé, les bandes sont coulées sur des supports amovibles en verre. Pour un coulage en milieu organique, les plaques en verre sont recouvertes d'un mélange 50% - 50% en volume de glycérol et d'éthanol qui rend plus aisé le décollement de la bande après dépôt.



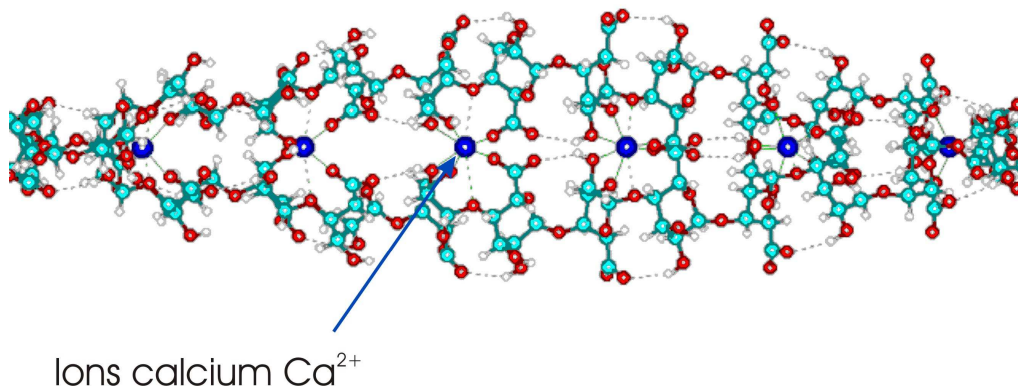
- 1 : Sabot de coulage
- 2 : Crémaillère motorisée sur laquelle se fixe le sabot
- 3 : Plan incliné de 7° par rapport à l'horizontale sur lequel sont déposées les plaques en verre
- 4 : Dispositif de contrôle régulant la vitesse et le sens du déplacement du sabot

**Fig. II.8** – *Banc de coulage en bande*

## II.1.3 Mise en forme et séchage

### II.1.3.a Bandes obtenues par voie aqueuse

Dans le cas du coulage aqueux, les bandes coulées doivent, avant tout, être gélifiées afin de devenir manipulables. Les plaques en verre, sur lesquelles elles sont coulées, sont plongées dans une solution de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ). Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  étant complexés par les molécules d'alginate de sodium, ils forment alors des ponts entre les différents ions alginate comme représenté sur la **Fig. II.9**). Le gel obtenu renferme donc le solvant ainsi que les particules.



**Fig. II.9** – Création de ponts de  $\text{Ca}^{2+}$  entre les macromolécules d'alginate de sodium

Les bandes sont ensuite découpées à l'emporte-pièce sous la forme de disques qui sont séchés entre deux supports alvéolaires. Cette configuration permet un séchage parfaitement homogène grâce aux forces de capillarité. En effet, l'élimination de l'eau doit se dérouler isotropiquement et lentement pour limiter les risques de déformations. Le matériau constituant ces supports alvéolaires est la cordiérite qui présente un caractère hydrophile favorisant l'évacuation de l'eau des disques.

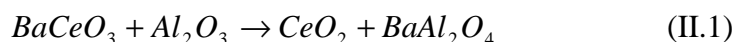
### II.1.3.b Bandes obtenues par voie organique

Dans le cas d'un coulage organique, les bandes sont laissées sur le support en verre jusqu'à ce que l'éthanol présent dans la barbotine soit complètement évaporé. La bande sèche ne se déforme pas grâce à la présence du plastifiant. Les disques sont ensuite directement découpés sur le support en verre sans avoir eu préalablement recours à une étape de gélification.

## II.1.4 Frittage et co-frittage

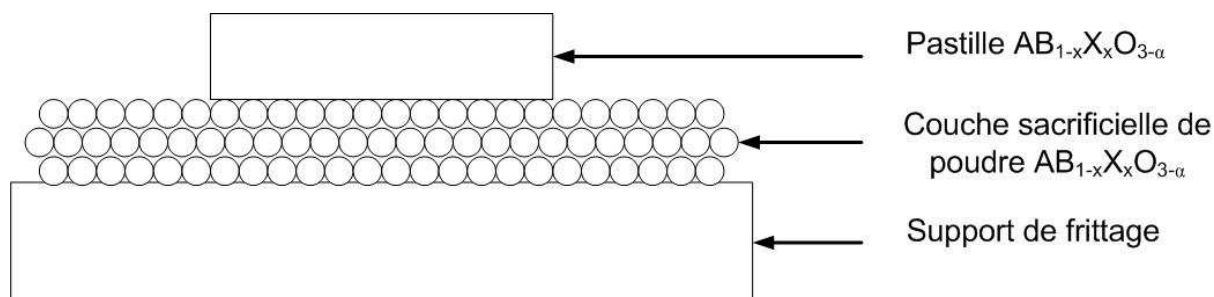
Le cycle thermique de frittage est une étape déterminante de la mise en forme qui va, lui aussi fortement influencer les caractéristiques morphologiques et les propriétés de l'objet final. La température et la durée du frittage, ainsi que les valeurs des rampes de montée et de descente en température, sont des paramètres qui doivent être impérativement optimisés. Dans le cas ici présent, le frittage présente un palier intermédiaire de 3h à 350°C. Cet étape, appelée déliantage, permet d'éliminer l'ensemble des produits organiques utilisés pour l'élaboration de la bande crue.

Des précautions sont à prendre pour fritter des matériaux comme les pérovskites utilisées ici, qui peuvent réagir avec beaucoup de supports de frittage standard, comme l'alumine ou la zircone. Ainsi, dans le cas des céramiques de type cérate de baryum frittées sur des supports en alumine, on peut observer la réaction parasite suivante [72]:



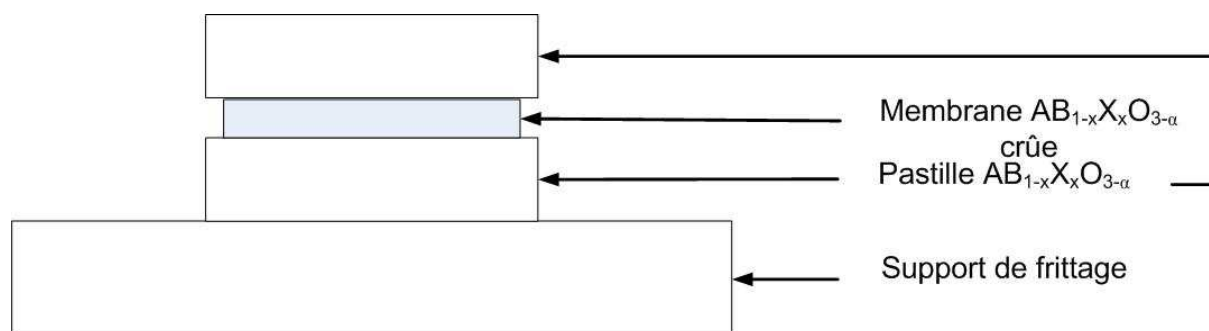


Afin d'éviter ces réactions, on a fabriqué des supports de frittage dans le même matériau que les bandes coulées que l'on désire fritter. Ces supports sont élaborés par pressage uniaxial à froid de pastilles de  $AB_{1-x}X_xO_{3-\alpha}$ , portées à 1500°C pendant 48h sur une couche sacrificielle de poudre de même composition, elle même reposant sur un support en zircon ou en alumine, comme le montre la **Fig. II.10**).



**Fig. II.10** – Configuration adoptée pour le frittage de pastilles  $AB_{1-x}X_xO_{3-\alpha}$

Une fois cuites, ces pastilles sont placées de part et d'autres des disques prélevés à l'emporte-pièce sur les bandes crues, l'ensemble étant mis au four pour le traitement de frittage de la pérovskite. Une telle configuration de frittage (voir **Fig. II.11**) permet d'éviter toute contamination avec le support en zircon ou en alumine, ainsi que de conserver la planéité des membranes au cours des traitements thermiques.



**Fig. II.11** – Configuration adoptée pour le frittage des bandes de  $AB_{1-x}X_xO_{3-\alpha}$

Le coulage en bande présente également l'avantage de permettre l'empilement de bandes de nature et/ou de morphologie structurale différentes, puis ensuite de les coupler entre elles par co-frittage. En milieu aqueux, les bandes sont empilées après gélification, puis l'ensemble est séché. En milieu organique, on peut couler directement les bandes les unes sur les autres pour obtenir l'empilement désiré. Néanmoins, le choix du traitement thermique de co-frittage, qui est par essence identique pour tous les éléments de l'empilement, demeure l'étape du procédé souvent la plus fastidieuse ; il doit nécessairement être une solution de compromis entre les traitements caractéristiques de chacun des éléments pris à part, pour aboutir finalement au plus près des morphologies désirées pour chacun de ceux-ci.



## II.3 Méthodes de caractérisation

Ce paragraphe détaille les principales méthodes de caractérisation mises en œuvre durant cette étude. Ainsi, les outils de microscopie électronique permettent d'analyser les microstructures des bandes après frittage ainsi que la morphologie des composés carbonés obtenus en fin de reformage. La spectroscopie d'impédance quantifie les propriétés électriques des différents matériaux synthétisés par co-précipitation. Enfin, les expériences de perméation, effectuées au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions (L.I.M.P.H), permettent d'évaluer les performances macroscopiques en reformage de nos membranes.

### II.3.1 Caractérisation par Microscopie Electronique

Les différentes observations en microscopie électronique réalisées au cours de ces travaux ont requis l'utilisation des appareils disponibles au Centre des Matériaux, à savoir un Microscope Electronique à Balayage (M.E.B) : Zeiss Gemini, et un Microscope Electronique en Transmission (M.E.T) : Tecnai F20ST de chez FEI.

Le M.E.B. permet d'obtenir des résolutions de l'ordre du nanomètre. La profondeur de champ disponible sur le Gemini, ainsi que la présence de nombreux capteurs (détecteur d'électrons rétrodiffusés, détecteurs d'électrons secondaires standard et « in lens », spectromètre dispersif en énergie = E.D.S), présents dans la colonne ou dans la chambre d'observation, permettent d'obtenir différentes informations chimiques et morphologiques. Ainsi, le détecteur d'électrons secondaires standard, qui permet de collecter les électrons de moyenne énergie (200eV), fournit des renseignements sur la morphologie de surface de l'échantillon. Le détecteur « in lens », collectant quant à lui des électrons secondaires vrais de faible énergie (10eV), est plus sensible à la réponse électronique du matériau au flux d'électrons incidents. Enfin, l'E.D.S permet d'obtenir des informations sur la composition chimique élémentaire des objets observés. La tension d'accélération des électrons sur ce type de microscope est généralement comprise entre 5kV et 20kV.

Sous une tension d'accélération de 200kV, le M.E.T présente une résolution spatiale de l'ordre de grandeur d'une distance inter-réticulaire (résolution théorique = 0,28nm ; résolution pratique grâce à la forte cohérence du canon FEG  $\approx$  0,15nm). Le microscope est équipé d'un module S.T.E.M. (Scanning Transmission Electron Microscopy) qui permet de travailler en mode balayage. De la même manière que le M.E.B. Gemini, le Tecnai F 20ST est pourvu d'un spectromètre E.D.S. permettant l'analyse chimique élémentaire à l'échelle du nanomètre de l'échantillon-cible ; il est également équipé d'un spectromètre de pertes d'énergie d'électrons E.E.L.S. (Electron Energy Loss Spectroscopy), de détecteurs « fond noir » et « fond clair », et d'un détecteur d'électrons diffusés à grand angle H.A.A.D.F. (High Angle Annular Dark Field) permettant d'obtenir des images avec un contraste de numéro atomique.

### II.3.2 Caractérisation électrique : Spectroscopie d'Impédance

La spectroscopie d'impédance est une méthode largement répandue pour caractériser les systèmes électrochimiques [73]. Ce type de mesure consiste à appliquer au système une perturbation de faible amplitude en courant alternatif, en faisant varier la fréquence du signal d'entrée, et à récupérer ensuite la réponse du système en sortie. L'avantage de cette méthode réside dans sa capacité à séparer ou à -déconvoluer- les différentes contributions résistives de la réponse électrochimique.

Dans le cadre de cette étude, les différentes contributions résistives correspondent aux différents éléments de la microstructure du matériau dont on désire connaître les propriétés électriques et notamment la conductivité. En effet, les grains, les joints de grains ainsi que la porosité présents au sein du matériau ne sont pas le siège des mêmes mécanismes vis à vis d'un signal électrique excitatif, et se distinguent par des capacités électriques différentes.

Chaque contribution microstructurale du matériau peut être assimilée à un circuit RC en parallèle, de pulsation caractéristique propre  $\omega_0$ . Cette dernière peut être déterminée par la relation suivante :

$$\omega_{oi} = \frac{1}{R_i \times C_i} \quad (\text{II.2})$$

On peut alors déterminer la fréquence caractéristique de chaque contribution grâce à la relation suivante :

$$f_{oi} = \frac{\omega_{oi}}{2 \times \pi} \quad (\text{II.3})$$

#### II.3.2.a Principe

Un élément présent au sein d'un circuit électrique peut être caractérisé par son impédance électrique, communément notée  $Z(\omega)$ , qui est définie comme étant le rapport entre la tension sinusoïdale appliquée  $U(\omega) = U_0 \exp(j\omega t)$  au courant résultant  $I(\omega) = I_0 \exp(j\omega t + \phi)$  de cet élément :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{II.4})$$

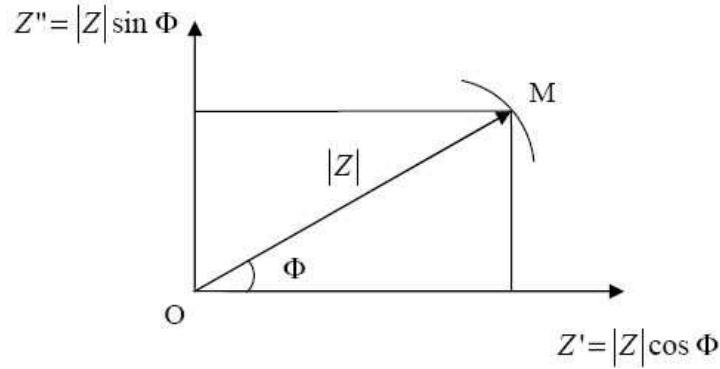
$Z(\omega)$  peut être écrite en coordonnées cartésiennes ou en coordonnées polaires respectivement suivant les relations :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad (\text{II.5.a})$$

$$Z(\omega) = |Z| \times \exp(-i\phi) \quad (\text{II.5.b})$$

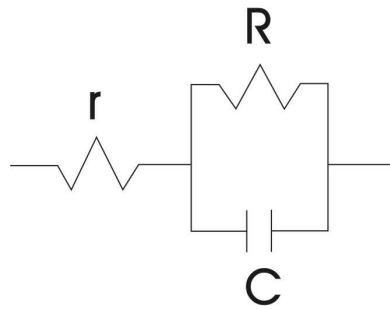
L'impédance est généralement représentée dans le plan complexe de Nyquist où les abscisses et les ordonnées correspondent respectivement à  $\text{Re}(Z)$  et à  $-\text{Im}(Z)$ . En faisant varier la pulsation  $\omega$  du signal d'entrée, le module  $Z$  et le déphasage  $\Phi$  varient également et l'on obtient la courbe de la fonction d'impédance complexe de l'échantillon étudié. Graphiquement, si l'on nomme M le point courant représentatif de la fonction d'impédance

complexe, le vecteur  $\overrightarrow{OM}$  a pour longueur le module de  $Z$  et l'angle compris entre l'axe des abscisses et le vecteur  $\overrightarrow{OM}$  correspond au déphasage  $\Phi$  du signal de sortie (**Fig. II.12**).



**Fig. II.12** – Construction du diagramme d'impédance

Dans le cas d'un circuit électrique composé d'une résistance «  $r$  » et d'un circuit parallèle «  $RC$  » (**Fig. II.13**), la fonction d'impédance ou de transfert peut être écrite suivant la relation (II.6) :



**Fig. II.13** – Circuit  $r // (RC)$

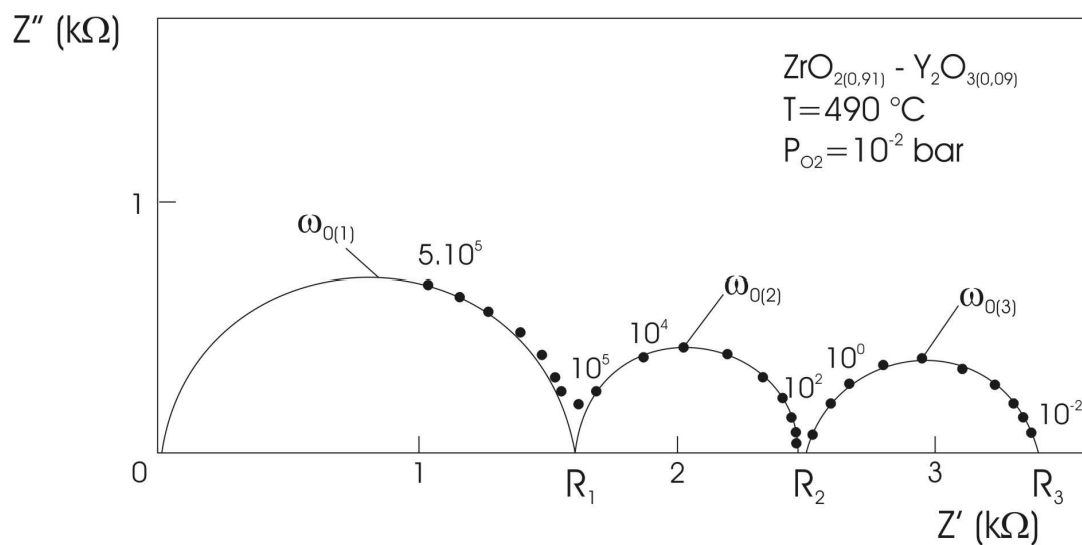
$$Z(\omega) = \left[ r + \frac{R_1}{1 + (\omega\tau)^2} \right] - j \left[ \frac{R_1\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] \quad \text{avec : } \tau = R_1 \times C \quad (\text{II.6})$$

Elle peut ensuite également s'écrire sous la forme :

$$\left[ (\text{Re}(Z) - r) - \frac{R_1}{2} \right]^2 - (\text{Im}(Z))^2 = \left( \frac{R_1}{2} \right)^2 \quad (\text{II.7})$$

De cette manière, cette relation correspond à une équation de cercle de rayon  $\frac{R_1}{2}$  centré sur l'axe des réels en  $r + \frac{R_1}{2}$ . Ce cercle coupe l'axe des réels en  $r$  lorsque  $\omega \rightarrow \infty$  et en  $r + R_1$  lorsque  $\omega \rightarrow 0$ . La pulsation caractéristique  $\omega_0$  correspond à la pulsation du sommet du cercle. Il est à noter qu'une résistance, notée ici  $r$ , est à ajouter au circuit pour simuler la résistance engendrée par les contacts et les fils électriques présents au sein du montage utilisé.

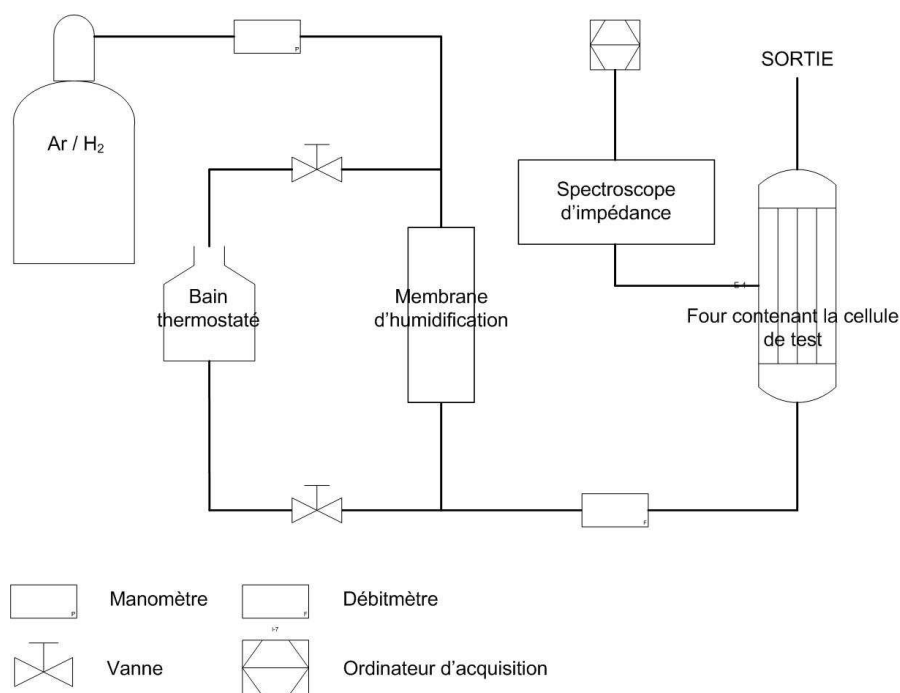
Le spectre d'impédance complexe pour un matériau en zircone dopée à 9% en oxyde d'yttrium est donné sur la **Fig. II.14**). Il a été enregistré avec un échantillon porté à une température de 490°C sous une pression partielle en O<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar. On peut remarquer que, sur ce spectre, la résistance propre au montage n'est pas prise en compte. Le demi-cercle aux hautes fréquences correspond aux phénomènes se déroulant dans les grains. Le second aux moyennes fréquences est caractéristique des phénomènes aux joints de grains. Le dernier à basses fréquences est représentatif des phénomènes aux électrodes.



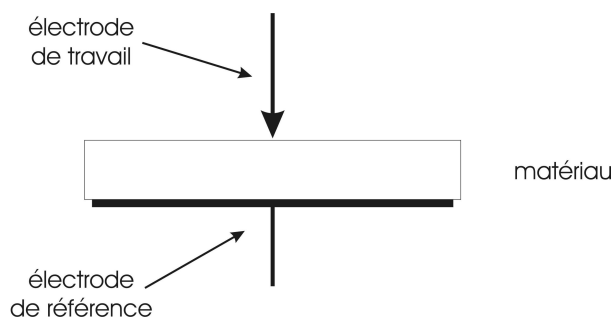
**Fig. II.14** – Spectre d'impédance d'un échantillon en zircone dopée à 9% en oxyde d'yttrium

### II.3.2.b Montage électrique

Le montage utilisé au Centre des Matériaux, représenté sur la **Fig. II.15**), est en configuration deux électrodes où l'électrode de travail, se présentant sous la forme d'une boule de platine, est ponctuelle tandis que la contre-électrode, une grille de platine sur laquelle est posé l'échantillon, présente une plus grande surface (cf **Fig. II.16**)). De par ses dimensions, les phénomènes se déroulant sur cette dernière peuvent alors être négligés en raison de son faible caractère polarisable.



**Fig. II.15** – Montage électrique permettant la spectroscopie d'impédance



**Fig. II.16** – Porte-échantillon du montage électrique

La caractérisation des échantillons est réalisée par l'application d'un signal alternatif d'amplitude de 200mV. Le spectromètre d'impédance mis en œuvre pour ces mesures est un Hewlett Packard 4192A dont la gamme de fréquences s'étend de 5Hz à 13MHz. Les tubes porteurs utilisés sont en alumine, les collecteurs de courant et les contacts électriques sont en platine. Un thermocouple est placé à côté de l'échantillon afin de contrôler en temps réel la température de celui-ci. Le spectromètre est relié à une enceinte étanche où sont placés les échantillons à étudier. Ce montage expérimental permet de contrôler le débit et la pression du flux d'hydrogène appliqué en entrée, ainsi que l'hydratation de l'hydrogène injecté grâce à un bain thermostaté et une membrane en Nafion que l'hydrogène traverse pour s'humidifier.

Pour déterminer le taux d'humidification de l'hydrogène, il faut connaître la pression de vapeur saturante présente au sein de la membrane ; celle-ci peut se calculer grâce à une formule issue de la loi de Clapeyron, en prenant comme hypothèse que l'eau se comporte comme un gaz parfait et que l'enthalpie de vaporisation est indépendante de la température dans la gamme considérée:

$$\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_o}\right) = \frac{M \times L_v}{R} \times \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right) \quad (\text{II.7})$$

$T_0$  : température d'ébullition du fluide à une pression  $p_0$  donnée, en K

$p_{sat}$  : pression de vapeur saturante

$M$  : masse molaire

$L_v$  : chaleur latente de vaporisation du fluide

$R$  : constante des gaz parfaits, (= 8,314 J/K/mol)

$T$  : température de la phase gazeuse, en K

Dans le cas de l'eau :

$T_0$ (K)	373
$p_0$ (mbar)	1013
$M$ (kg / mol)	0.018
$L_v$ (J / kg)	$2.26 \cdot 10^6$

**Tab. II.1** : Paramètres de l'eau pour le calcul de la pression de vapeur saturante en fonction de la température

Le taux d'humidification du gaz de travail est alors calculé par la relation :

$$\% \text{ humidification} = \frac{P_{sat}}{P_{tot}} \quad (\text{II.8})$$

Les échantillons à caractériser sont préparés par pressage à froid en deux étapes, sous  $2 \text{ t/m}^2$  pendant 5 minutes, puis sous  $3 \text{ t/m}^2$  pendant 5 minutes également ; ils sont ensuite frittés à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 48 heures. Les pastilles récupérées sont ensuite recouvertes d'un dépôt d'or-palladium de 25nm sur chaque face afin d'assurer un meilleur contact électrique avec les électrodes du montage.

Les spectres d'impédance mesurés sont ensuite affinés avec le logiciel ZView2. Les résistances et les capacités des grains et des joints de grains peuvent alors être déterminées. On peut ainsi obtenir la conductivité totale de l'échantillon en mesurant ses dimensions et en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{e}{R_{tot} \times S} \quad (\text{II.9})$$

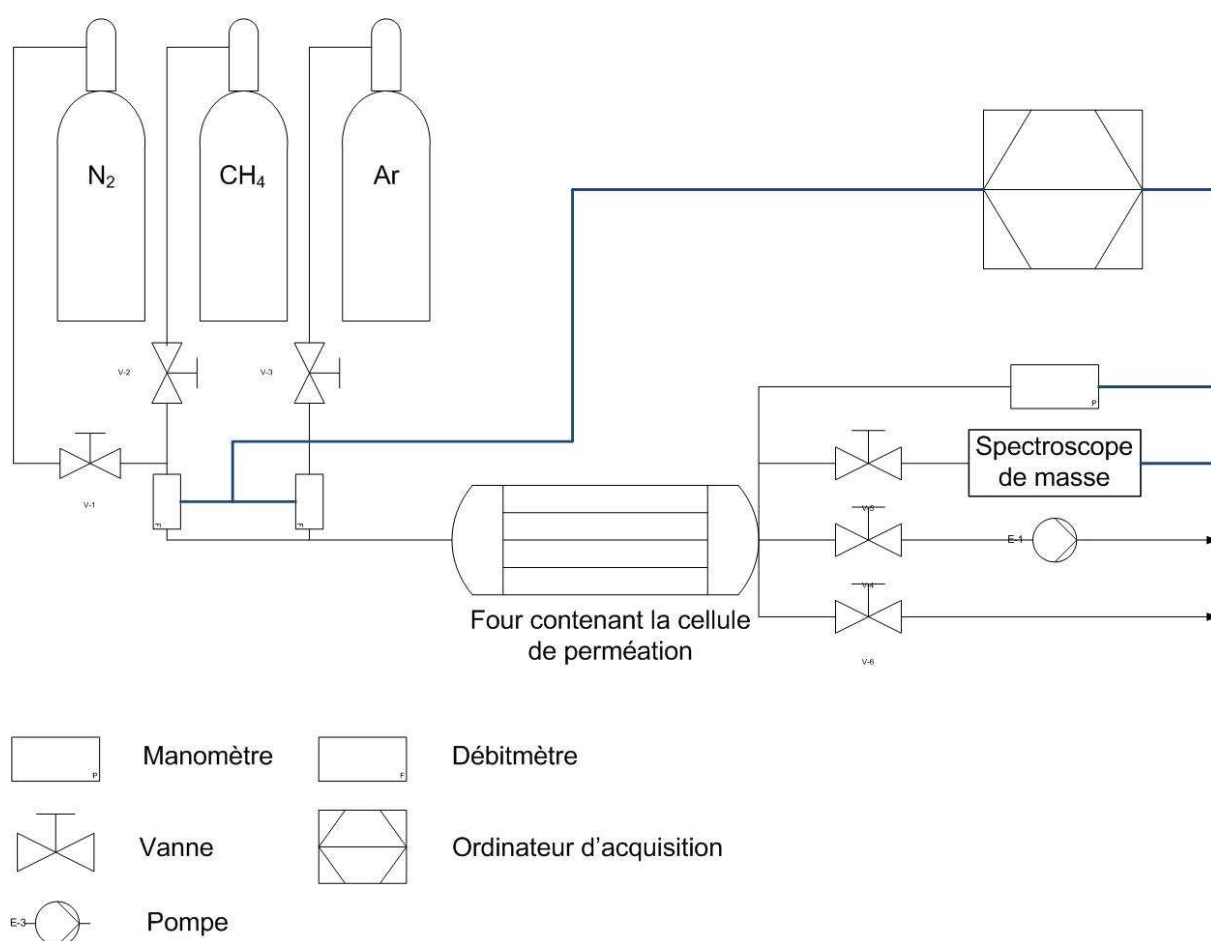
$\sigma$  : conductivité totale du matériau (S/cm)

$e$  : épaisseur de la pastille (cm)

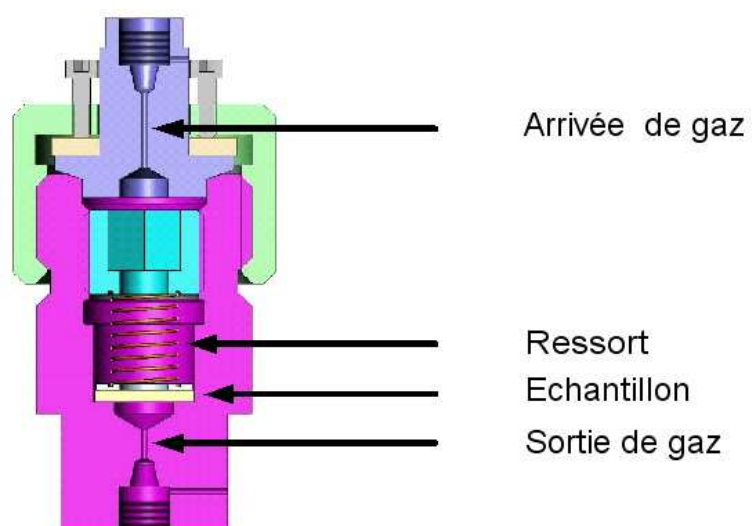
$S$  : surface de la pastille ( $\text{cm}^2$ )

### II.3.3 Caractérisation des performances en reformage

La caractérisation des performances en reformage des membranes sous alimentation en méthane s'effectue sur des échantillons de 17mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur. Ceux-ci sont placés dans une cellule permettant de supporter des températures de l'ordre de 600°C. L'étanchéité est assurée par l'utilisation d'un ressort qui permet de plaquer efficacement la membrane sur des chanfreins. Afin d'amortir la contrainte engendrée par ce ressort, un joint torique en fibres d'alumine est introduit entre celui-ci et l'échantillon. La composition des gaz de sortie est ensuite analysée via un spectromètre de masse placée en aval de la cellule de perméation. Les différentes instrumentations permettent de contrôler le débit ainsi que la pression du méthane introduit dans la manipulation. Un schéma d'ensemble, et la coupe de la cellule de test sont représentés respectivement sur les **Fig. II.17** et **II.18**). Ce dispositif expérimental a été étudié et conçu en collaboration avec le L.I.M.H.P, où il a été monté.



**Fig. II.17** – Montage de caractérisation en reformage des membranes



**Fig. II.18** – *Porte-échantillon du montage de perméation*





# **CHAPITRE III :**

## **Elaboration et Validation de l'Etage de Reformage**

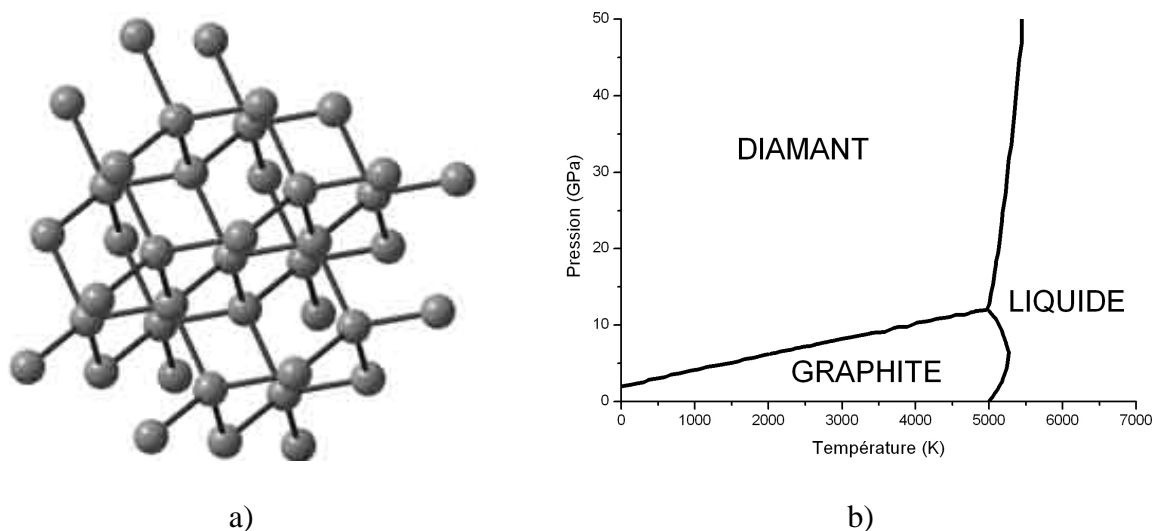
III.1	Etude des nanodiamants .....	58 -
III.1.1	Généralités.....	58 -
III.1.2	Synthèse des nanodiamants.....	59 -
III.1.3	Caractérisation des nanodiamants .....	60 -
III.2	Elaboration de la membrane de reformage.....	63 -
III.2.1	Mise en œuvre des nanodiamants.....	63 -
III.2.2	Elaboration des membranes en zircone yttrée (YSZ) .....	65 -
III.3	Validation des performances de la membrane de reformage .....	67 -
III.3.1	Test de reformage.....	67 -
III.3.2	Rôle des nanodiamants dans le craquage du méthane.....	71 -
III.4	Optimisation des performances de la membrane de reformage .....	77 -
III.4.1	Influence des paramètres d'élaboration de la membrane .....	77 -
III.4.2	Influence de la nature du support de catalyse.....	77 -
III.4.3	Etude des performances de l'échantillon CeO <sub>2</sub> -Ni .....	82 -

Ce paragraphe a pour objectif de décrire la mise en œuvre de l'étage de reformage. Ce dernier se présente sous la forme d'une membrane poreuse qui est élaborée en utilisant un support de catalyse et un catalyseur adéquats. Le choix du matériau dont sont faits ces deux constituants influence les performances du système, en termes de production d'hydrogène. Selon les données fournies par la littérature et reprises dans le paragraphe I), le catalyseur le plus efficace apparaît être le nickel. Le choix du support de catalyse demeure quant à lui encore indécis. En effet, des matériaux tels que la silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou la cérine ( $\text{CeO}_2$ ) affichent des comportements extrêmement intéressants pour cette application. Cependant, de nouveaux supports de catalyse, en particulier les nanodiamants (NDs), montrent des caractéristiques qui les rendent prometteurs comme support de catalyse pour le reformage par craquage. Dans ce contexte, les présents travaux se concentrent sur la faisabilité d'une membrane de reformage à partir de ces dernières nanoparticules et de nickel, puis visent à comparer le comportement des différents supports de catalyse, et tentent enfin de contribuer à la compréhension des paramètres susceptibles d'améliorer le reformage.

### III.1 Etude des nanodiamants

#### III.1.1 Généralités

Le diamant possède une structure cristalline cubique à face centrée dans laquelle la moitié des sites tétraédriques est occupée. Son groupe d'espace est  $\text{Fd}3\text{m}$  tandis que son paramètre de maille est égal à  $3,5667\text{\AA}$ . Sa structure cristalline ainsi que le diagramme de phase Pression - Température, communément admis aujourd'hui, pour le carbone, sont présentés sur la **Fig. III.1**.



**Fig. III.1** – a) Structure cristalline du diamant  
b) Diagramme de stabilité du diamant

Le graphique présenté en **Fig. III.1b**) met en évidence le caractère métastable du diamant à température et pression ambiantes. Il souligne également les importantes pressions et températures nécessaires pour obtenir le diamant à partir de graphite.

### III.1.2 Synthèse des nanodiamants

Actuellement, la synthèse des nanodiamants peut être effectuée à partir de deux principales méthodes :

- Méthode Haute Pression – Haute Température (H.P.H.T)
- Méthode par détonation

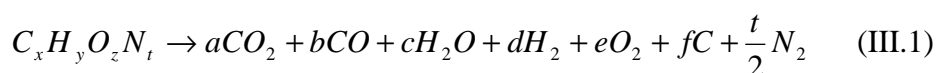
La première est une méthode statique, contrairement, à la seconde qui est qualifiée de dynamique. Le mélange de départ des précurseurs carbonés nécessaires pour ces deux voies de synthèse est également différent.

#### III.1.2.a Méthode H.P.H.T

Cette méthode consiste à placer dans une presse un précurseur carboné, généralement du graphite. Ce dernier subit un traitement simultané en pression (5-7 GPa) et en température (1200-2000°C) sur un temps inférieur à 1h. Cette gamme de pression et de température correspond effectivement à une partie de la zone de stabilité du diamant dans le diagramme de phase du carbone. La synthèse par H.P.H.T est actuellement utilisée industriellement pour fabriquer des diamants qui serviront notamment ensuite comme abrasif. Selon les différentes études menées sur ce procédé [74], les diamants peuvent être obtenus à partir de n'importe quel précurseur carboné, comme le noir de carbone, le polyéthylène ou les fullerènes, pour lesquels il faut néanmoins adapter les gammes de pression et de température. Ces précurseurs ont également une influence significative sur le rendement et sur la morphologie des diamants obtenus en fin de procédé. Il est également impératif d'ajouter des agents anti-rétrographitisation aux espèces carbonées de départ, afin d'éviter la transition retour du diamant formé vers une phase graphite lors de la détente en pression. Ce phénomène trouve son origine dans le fait que les précurseurs subissent la haute pression sur une courte durée (0,1µs à 10µs). La pression chute ensuite, très rapidement, jusqu'à la pression atmosphérique. La température du diamant formé n'a pas le temps de suivre cette diminution de pression sans ces agents anti-rétrographitisation et par conséquent, le système ne se situe plus dans la zone de stabilité du diamant. Ces agents sont généralement des métaux comme le cuivre ou le fer. Leur température, lors du passage de l'onde de choc, ne doit pas être supérieure à celle du diamant formé. Le choix du milieu refroidisseur est également très important dans le cas d'une voie dynamique, car il doit non seulement être capable d'encaisser l'onde de choc, mais doit également présenter une conductivité thermique permettant le refroidissement rapide des diamants pour éviter cette regraphitisation.

#### III.1.2.b Méthode par détonation

Cette méthode permet d'obtenir les diamants de taille nanométrique qui sont étudiés dans le cadre de ces travaux. Les explosifs utilisés ne contiennent généralement que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. On les note :  $C_xH_yO_zN_t$ . La décomposition de l'explosif conduisant à la formation des nanodiamants peut être simplifiée selon la réaction (III.1).

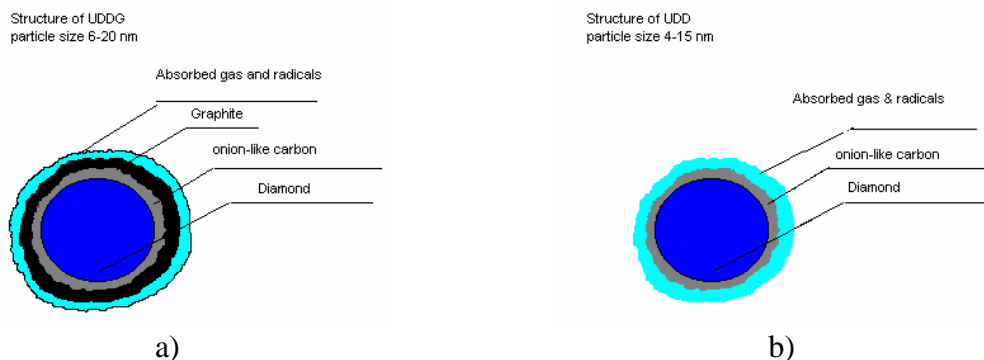


Les conditions opératoires et la composition chimique de l'explosif, en particulier le rapport entre la quantité de carbone (x) et celle d'oxygène (z), influent sur la quantité de nanodiamants et de graphite présents dans la phase carbonée obtenue en fin de procédé. Parmi les explosifs couramment utilisés, on trouve le T.N.T (= trinitrotoluène de formule :  $C_7H_5O_6N_3$ ) qui présente l'avantage d'être sous-oxygéné ( $z < x$ ) et par conséquent, a tendance à libérer plus de carbone en fin de réaction. En revanche, la proportion massique finale de nanodiamants reste faible, de l'ordre de 15%. Les travaux se sont alors tournés vers un mélange de T.N.T / R.D.X (= cyclotriméthylènetrinitramine de formule :  $C_3H_6O_6N_6$ ) pour améliorer ce procédé. Le R.D.X, contrairement au T.N.T, ne présente pas de déficience en oxygène par rapport au carbone. Les essais montrent que, malgré la diminution de la quantité de phase carbonée, son ajout permet d'augmenter la fraction massique de nanodiamants.

Il est à noter que l'atmosphère dans laquelle se déroule l'explosion influence également la qualité de la poudre finale obtenue. En effet, cette réaction se déroule généralement sous argon, car ce gaz inerte joue le rôle de puits thermique. Il permet ainsi un abaissement de la température de la chambre adaptée à une chute rapide en pression. Cette caractéristique permet d'éviter la formation de produits carbonés non désirés. Par conséquent, les nanodiamants sont obtenus plus rapidement, et l'on s'affranchit des éventuels problèmes de rétro-graphitisation précédemment mentionnés.

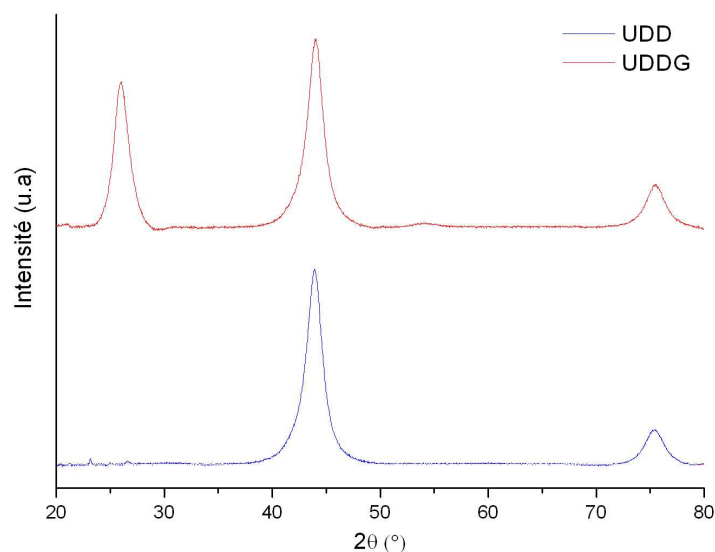
### III.1.3 Caractérisation des nanodiamants

Les nanodiamants utilisés ici sont fournis par la société ALIT, basée en Ukraine, et sont dénommés U.D.D (Ultra Disperse Diamonds). Ils sont le résultat de traitements chimiques effectués sur les nanodiamants bruts, U.D.D.G (Ultra Disperse Diamonds Graphite), obtenus par détonation. Ces traitements permettent d'éliminer les impuretés, et une partie de la gangue de graphite, présentes autour de chaque nanoparticule. En effet, comme illustré sur la **Fig. III.2**, à la fin du procédé de détonation, les nanodiamants sont entourés d'une première couche de carbone, qui se présente sous la forme dite « oignon » et qui est très difficilement éliminable. Elle est elle-même encapsulée par une autre couche de graphite, qui est plus ou moins importante selon la nature de l'explosif utilisé. Enfin, la couche externe est généralement composée d'impuretés telles que des gaz adsorbés et des radicaux provenant de l'atmosphère de travail de l'explosion, ainsi que des résidus gazeux issus de l'explosion tels que décrits dans la réaction (III.1). Les traitements chimiques de purification sont généralement des lavages par des mélanges d'acides comme HCl et  $H_2SO_4$ .



**Fig. III.2** – Morphologie schématique des nanodiamants U.D.D.G a) et U.D.D b)

Le diffractogramme des poudres U.D.D.G et U.D.D est présenté sur la **Fig. III.3**).



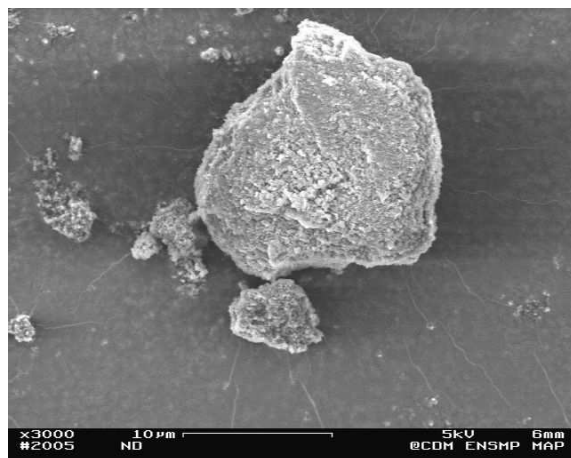
**Fig. III.3** – *D.R.X des nanodiamants U.D.D et U.D.D.G*

Ce graphique permet de confirmer les informations données par le fournisseur, à savoir que le traitement de purification des U.D.D.G permet effectivement d'éliminer la gangue de graphite et d'obtenir les nanodiamants U.D.D. Les tailles des cristallites, estimées par la loi de Scherer des U.D.D.G et U.D.D sont consignées dans le tableau III.1.

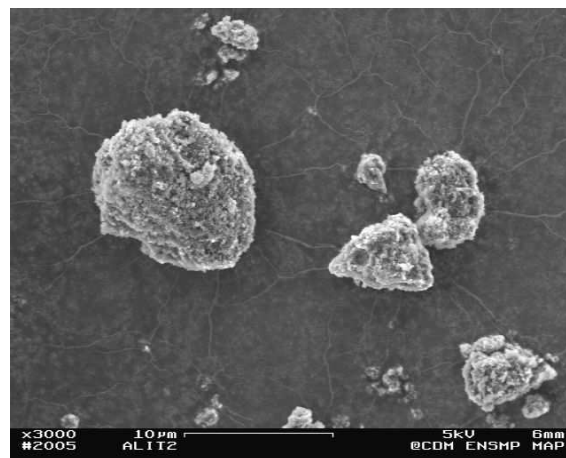
Nanodiamants	U.D.D.G	U.D.D
Taille moyenne (nm)	8	8

**Tab. III.1** – *Taille moyenne des nanodiamants U.D.D.G et U.D.D*

Les micrographies M.E.B, présentées sur la **Fig. III.4**) montrent que les poudres de nanodiamants U.D.D.G et U.D.D présentent des agglomérats dont la taille est comprise entre 1 et 20 micromètres.



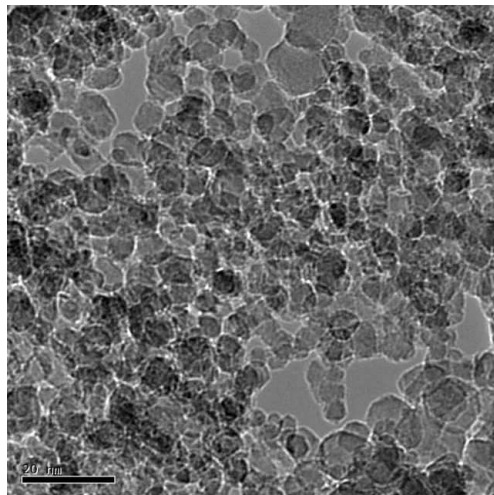
a)



b)

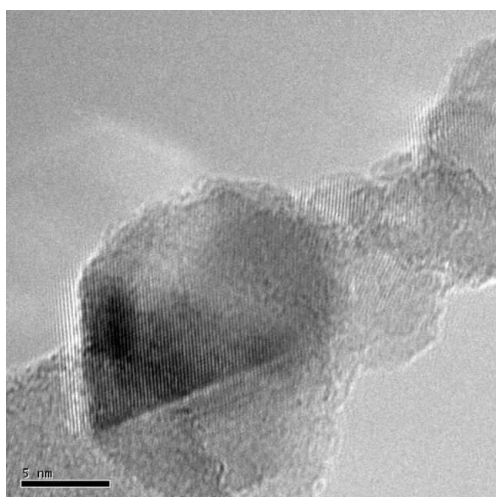
**Fig. III.4** – *Micrographies des nanodiamants U.D.D.G a) et U.D.D b)*

Après avoir été dispersés dans une solution d'éthanol par un traitement aux ultrasons, les nanodiamants sont caractérisés par M.E.T. Les différents clichés de cette poudre montrent que ces nanoparticules présentent une distribution de taille et de morphologie homogène. Elles présentent un diamètre compris entre 2 et 15nm, conformément aux caractéristiques données par le fournisseur.

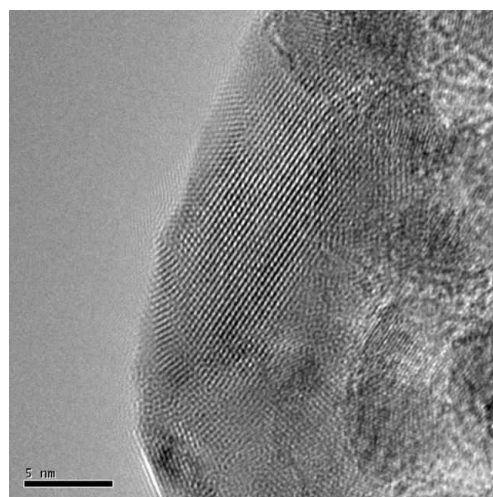


**Fig. III.5** – *Caractérisation des nanodiamants U.D.D par M.E.T*

Cette caractérisation microscopique permet de confirmer la présence d'une couche de carbone oignon d'environ 1nm d'épaisseur autour de toutes les nanoparticules. En conditions de contraste de phase, les plans réticulaires du diamant apparaissent (**Fig. III.6**).



a)



b)

**Fig. III.6** – *Caractérisation H.R.T.E.M des nanodiamants U.D.D*

De manière plus générale, selon la voie de synthèse utilisée, les nanodiamants possèdent des caractéristiques bien déterminées, notamment leur état de dispersion, la présence plus ou moins importante de structures graphitiques superficielles (graphite et carbone oignon), ainsi que leur taille et leur morphologie.



## III.2 Elaboration de la membrane de reformage

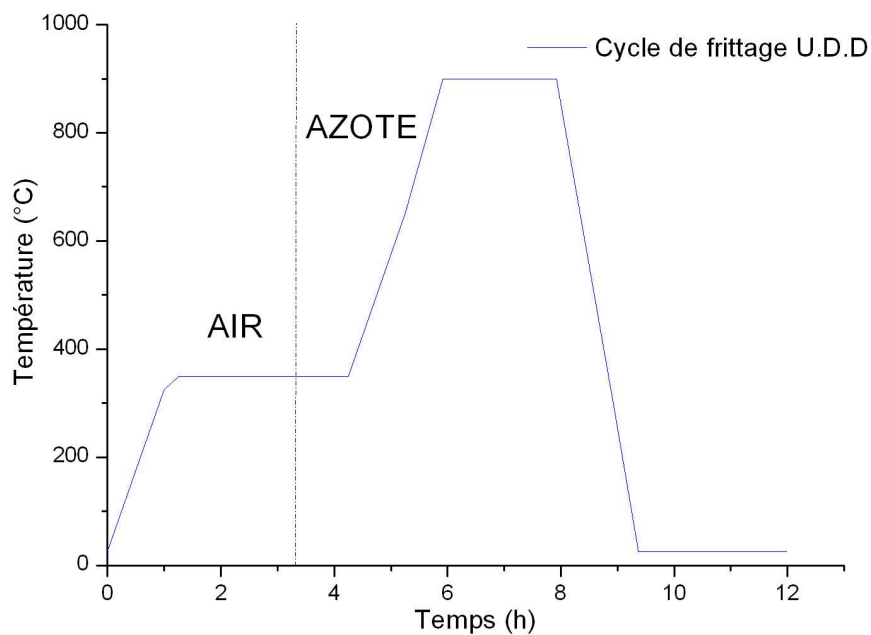
### III.2.1 Mise en œuvre des nanodiamants

Les premiers essais d'élaboration de la membrane de reformage sont effectués par le coulage en bandes des nanodiamants U.D.D en milieu aqueux. La composition de la barbotine est optimisée en termes de viscosité et coulabilité ; elle est détaillée dans le tableau III.2).

Constituants	U.D.D	Liant	Dispersant	Porogène
Masse (g)	24	48	2	1

**Tab. III.2** – Composition de la barbotine de nanodiamants U.D.D

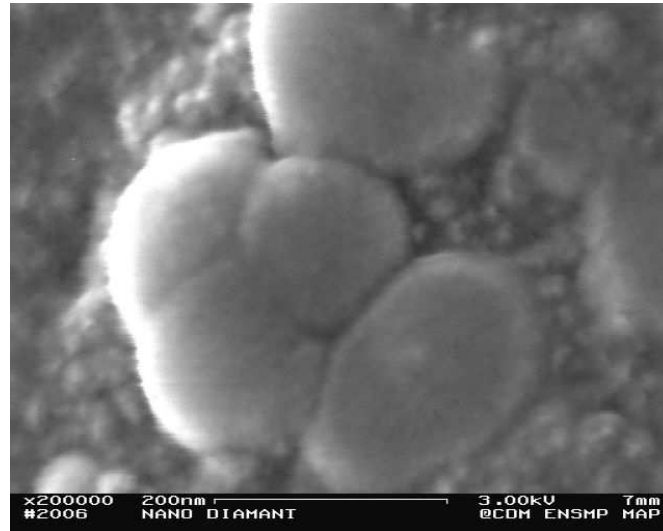
Cette barbotine est ensuite agitée pendant 3 heures jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement homogène ; puis elle est coulée à 1mm d'épaisseur. Après gélification de la bande, plusieurs disques de 2cm de diamètre sont prélevés. L'étape de frittage de ces disques est compliquée à mettre en œuvre : en effet, les nanodiamants, contrairement au diamant massif, sont totalement brûlés à partir de 400°C sous air. On effectue donc un déliantage, strictement à 350°C sous atmosphère oxygénée pendant 2h, afin d'éliminer les différents produits organiques (liant, dispersant et agent porogène), puis l'on purge à l'azote le four à la même température pendant 1h. Le traitement se prolonge ensuite par une montée en température jusqu'à 900°C, température maximale au-delà de laquelle le diamant se graphitise à la pression atmosphérique, ce qui est rédhibitoire pour l'application support de catalyse. Le cycle de frittage qui est donc adopté est présenté sur la **Fig. III.7**).



**Fig. III.7** – Cycle de frittage des nanodiamants



La micrographie, proposée sur la **Fig. III.8**), montre qu'un début de croissance de grains accompagnée d'un frittage partiel des nanoparticules se produit. Ainsi, ce comportement prouve que la membrane en U.D.D commence à se consolider dans ces conditions de traitement thermique.



**Fig. III.8** – *Début de frittage des grains de nanodiamants*

Néanmoins, ce cycle de frittage demeure très insuffisant pour obtenir un objet consolidé en fin de traitement. Les disques récupérés sont noircis, laissant supposer un début de graphitisation dès 900°C. De plus, les membranes s'avèrent trop fragiles pour être manipulables, rendant ainsi toute tentative de caractérisation impossible.

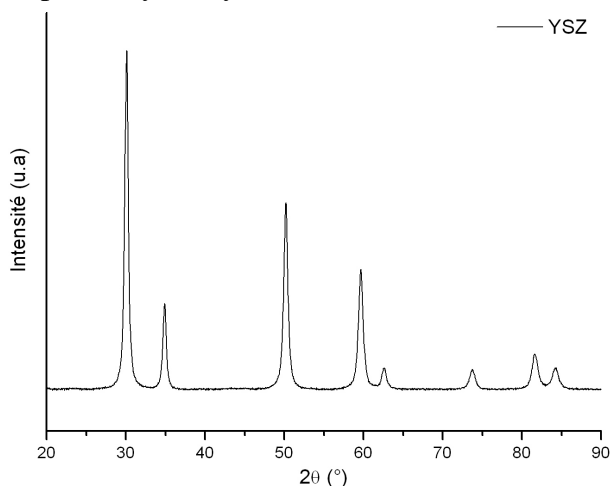
Ces limitations n'autorisent pas le co-frittage de cette membrane en nanodiamants avec une membrane dense de filtration en céramique puisque celle-ci requiert, comme on le verra, un traitement thermique à environ 1400°C durant quelques heures. Dans les conditions de pression standard, il est donc impossible de fabriquer une membrane support de reformage complètement en nanodiamants.

Ces résultats mettent en évidence l'impossibilité de mettre en œuvre directement ces nanoparticules avec un procédé faisant appel à des cycles de frittage conventionnels. Pour contourner cette difficulté, nous avons choisi d'élaborer une membrane poreuse support à l'aide d'un matériau facile à mettre en œuvre, et inerte dans les atmosphères de travail spécifiques de notre application, qu'il conviendra ensuite d'imprégner d'une solution de nanodiamants, puis ultérieurement d'une solution du catalyseur. Le choix du matériau s'est orienté vers la zircone dopée à 8% en oxyde d'yttrium (notée par la suite YSZ) car sa mise en œuvre est bien maîtrisée au laboratoire, en particulier à travers les thèses d'Olivier Sanséau (2001) [70] et Arnaud Grosjean (2004) [71] relatives à l'élaboration des électrodes et des électrolytes de piles à combustible de type S.O.F.C.

## III.2.2 Elaboration des membranes en zircone yttrée (YSZ)

### III.2.2.a Caractérisation de la poudre TOSOH

Cette poudre est produite par la société japonaise TOSOH. L'analyse par D.R.X, illustrée sur la **Fig. III.9**), montre que cette poudre se présente sous sa forme cubique : elle est donc totalement stabilisée par l'oxyde d'yttrium.



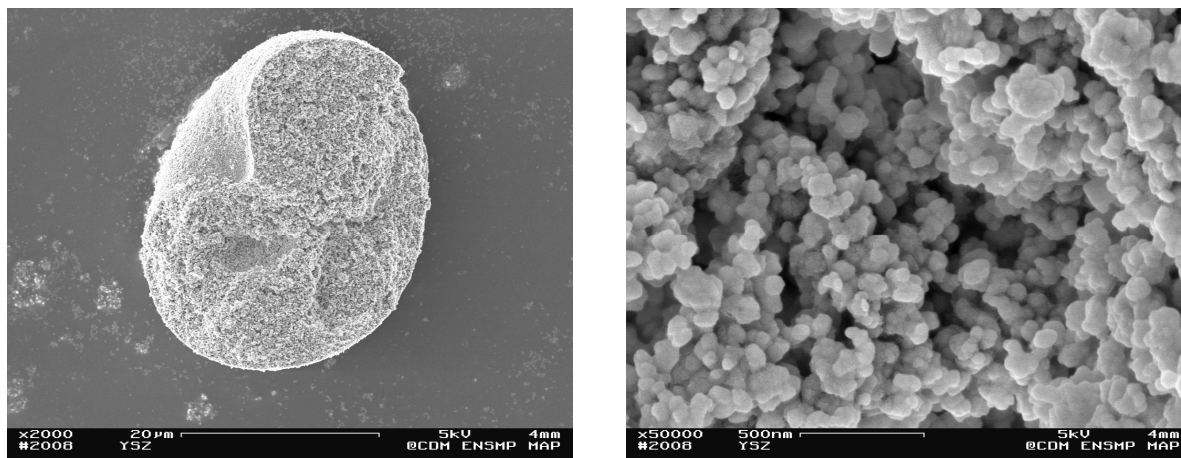
**Fig. III.9** – D.R.X de la poudre YSZ

Les résultats de l'analyse chimique élémentaire de la poudre fournie par la société TOSOH est résumée dans le tableau III.3) ; ils permettent de vérifier l'exactitude du dopage :

Constituants	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
% massique	85.927	13.98	0.005	0.004	0.006	0.078

**Tab. III.3** – Analyse chimique de la poudre YSZ

L'observation de la poudre par M.E.B (voir **Fig. III.10**) montre que celle-ci se présente sous la forme de particules, d'un diamètre de l'ordre de 100nm, qui sont regroupées sous forme d'agglomérats d'une dizaine de micromètres.



**Fig. III.10** – Agglomérats et particules élémentaires d'YSZ

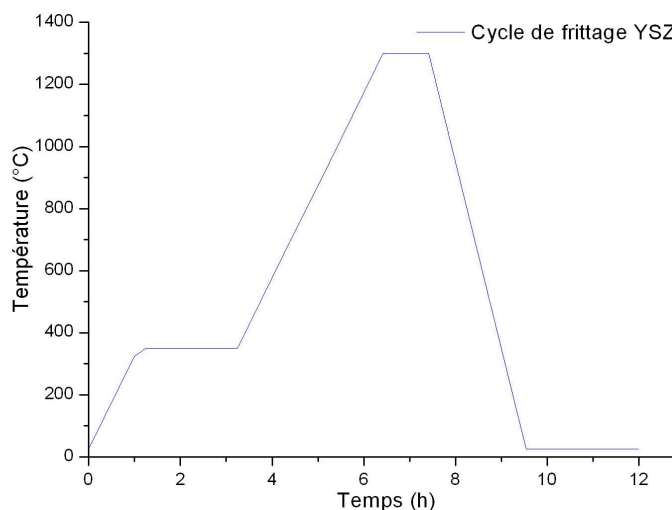
### III.2.2.b Elaboration des membranes

Le squelette poreux en YSZ est également obtenu par le procédé de coulage en bandes aqueux. La composition de la barbotine est consignée dans le tableau III.4.

Constituants	YSZ	Liant	Dispersant	Porogène
Masse (g)	24	48	2	1

**Tab. III.4** – Composition de la barbotine en YSZ

La barbotine est homogénéisée par agitation à l'attritor pendant 3h, puis coulée à 1mm d'épaisseur. La bande est soumise à un traitement thermique qui se déroule également en deux étapes : le déliantage à 350°C pendant 2h, puis le frittage à 1300°C pendant 1h (voir **Fig. III.11**).



**Fig. III.11** – Cycle de frittage de la membrane en YSZ

La membrane frittée est imprégnée par une suspension aqueuse de nanodiamants de concentration massique de 50g/L, pendant 10 minutes, sous une cloche à vide. Elle est ensuite séchée en étuve à 70°C pendant 1 heure. A ce stade, le squelette poreux de zircone est recouvert de nanodiamants. On se retrouve donc dans une situation chimiquement analogue, mais morphologiquement différente, notamment à cause de la porosité, à celle d'une membrane poreuse élaborée directement à partir d'U.D.D. La membrane poreuse en YSZ subit ensuite une seconde imprégnation avec une solution molaire de  $\text{NiCl}_2$ . Afin d'éviter le décollement de la couche de nanodiamants préalablement déposée, on dépose quelques gouttes de la solution de  $\text{NiCl}_2$  à sa surface. Le traitement d'imprégnation est ensuite poursuivi sous cloche à vide afin que la solution du précurseur de catalyseur pénètre correctement la membrane et recouvre la surface des nanodiamants. Après un nouveau séchage en étuve à 70°C pendant 1 heure, elle subit une réduction sous argon hydrogéné à 5% à 600°C pendant 1h afin que le nickel prenne sa forme métallique.

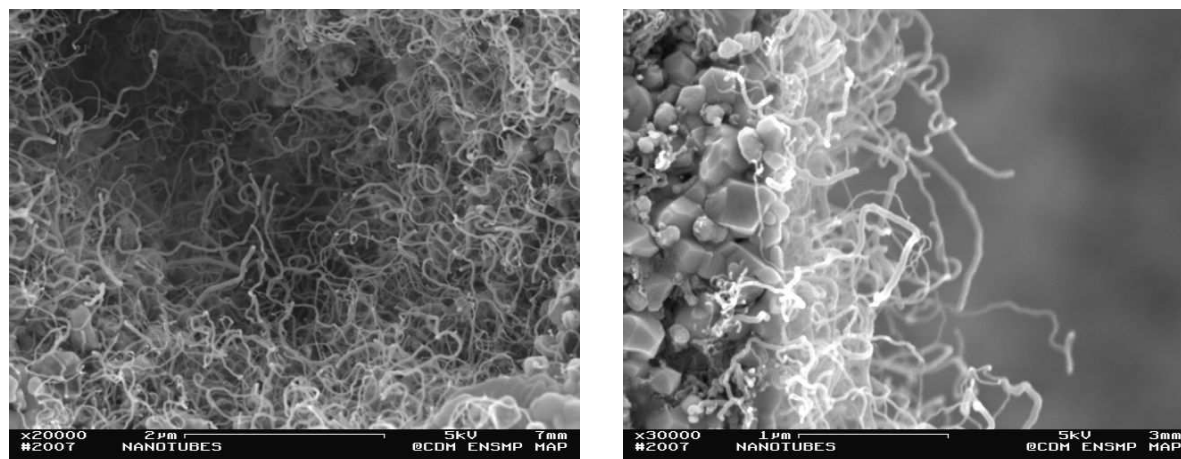
### III.3 Validation des performances de la membrane de reformage

#### III.3.1 Test de reformage

Les premiers tests de reformage sont effectués dans un four A.E.T muni d'une enceinte permettant la circulation de méthane. Ces premiers tests se déroulent en lit léché, sans appareil de mesure, et ne permettent donc pas de quantifier les performances de la membrane, mais simplement de valider le procédé et notre concept d'étage de reformage. La manipulation consiste, tout d'abord, à placer la membrane imprégnée au sein du four, d'éliminer l'oxygène présent par passage d'un flux d'azote pendant 1h à température ambiante. L'enceinte est ensuite portée à une température de 600°C, toujours sous atmosphère azotée. Un mélange argon-méthane à 50% en volume est alors introduit sous un débit de 4mL/min ; le reformage se déroule ensuite à 600°C pendant 6h ; au-delà de cette durée, le flux de méthane est annulé et l'azote est réintroduit dans l'enceinte. Lorsque l'hydrocarbure est totalement éliminé, le chauffage est arrêté et le courant du gaz de purge est maintenu durant toute la phase de descente en température.

##### III.3.1.a Caractérisation des résidus carbonés issus du reformage

Les micrographies enregistrées au M.E.B, proposées sur la **Fig. III.12**), mettent clairement en évidence la croissance de nanotubes de carbone au sein de la porosité et sur la surface libre de la membrane ; aucun dépôt de suie n'est visible sur ces clichés. Ces observations valident donc qualitativement notre concept et le procédé d'élaboration d'une membrane en YSZ poreuse imprégnée de Ni et de U.D.D qui permet de le mettre en oeuvre.

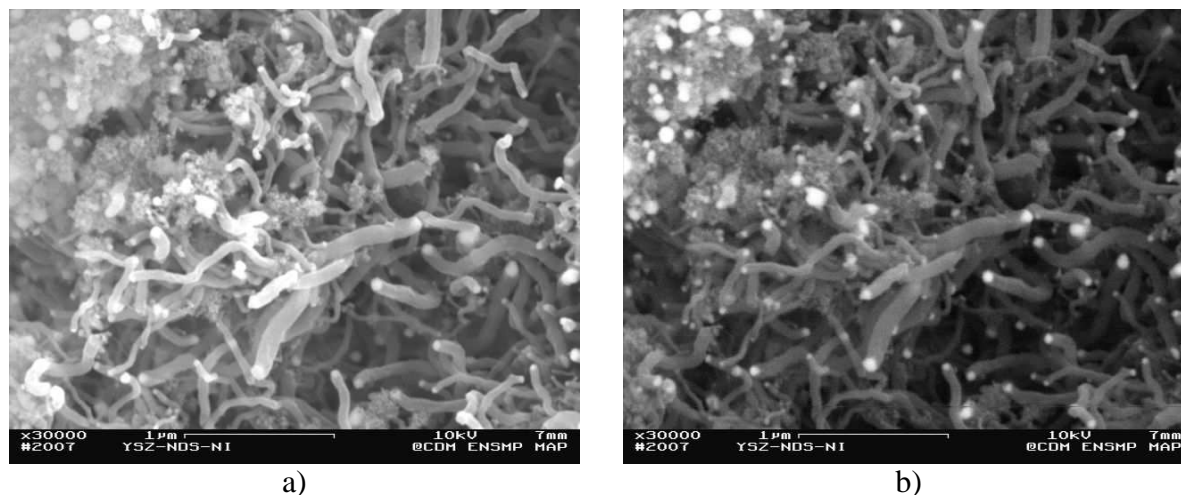


**Fig. III.12** – Nanotubes de carbone obtenus après passage du méthane

Ces observations confirment que l'utilisation de la combinaison nanodiamants – nickel, permet la production d'hydrogène à 600°C à partir de méthane. Au cours du reformage, cette association favorise un dépôt de carbone contrôlé sous la forme de nanotubes. Cette propriété particulière de cette membrane valide l'objectif qui lui est fixé, à savoir la séquestration du carbone sous forme solide nanofilamentaire non pénalisante au

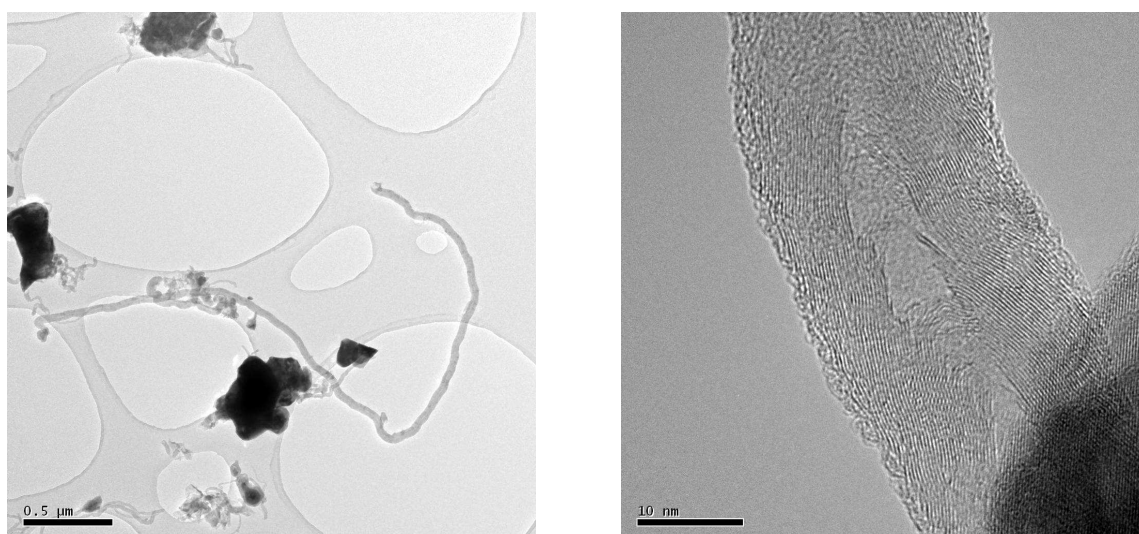


cours de la réaction. Ainsi, les émissions de gaz à effets de serre tels que CO et CO<sub>2</sub> sont potentiellement totalement inhibées. Les nanofilaments obtenues ont des longueurs de l'ordre du micromètre et des diamètres de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Les clichés obtenus en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés montrent la présence de particules hétérogènes à fort numéro atomique (contraste blanc en électrons rétrodiffusés) au sommet des nanotubes (**Fig. III.13**)).



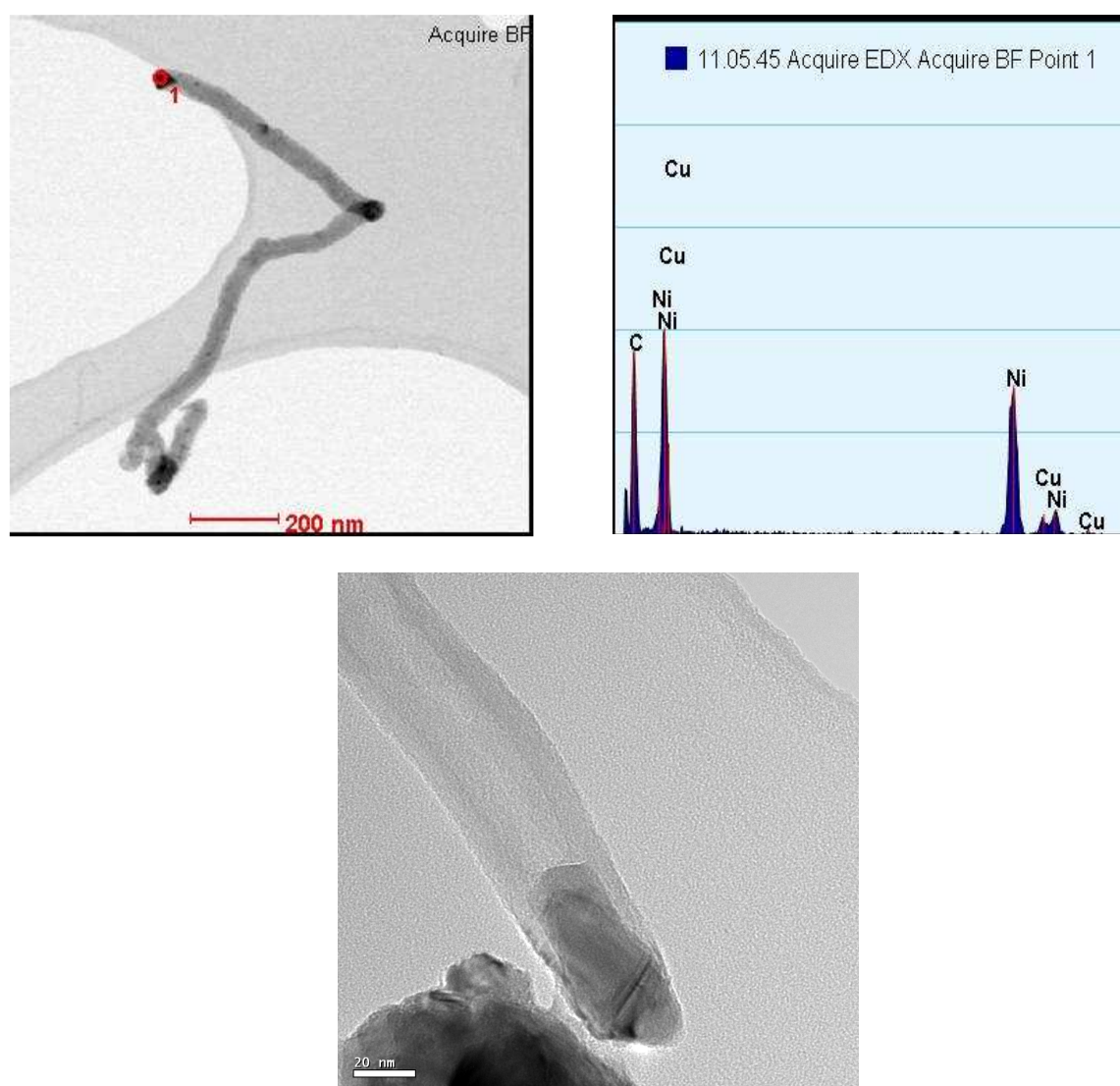
**Fig. III.13** – Mise en évidence d'une particule hétérogène au sommet du nanofilament  
a) Electrons secondaires  
b) Electrons rétro-diffusés

Les photographies obtenues par M.E.T, présentées sur la **Fig. III.14**), montrent que ces formations tubulaires sont creuses et composées de plusieurs feuillets de carbone, espacés les uns des autres d'environ 3,5Å (plans de graphène), se développant grossièrement parallèlement à l'axe de croissance. En effet, la porosité interne apparaît triangulaire et les parois de graphène se rejoignent au sommet et à la base de ces pores. Les diamètres maximums intérieurs et extérieurs de ces composés carbonés sont respectivement de l'ordre de 5nm et 20nm.



**Fig. III.14** – H.R.T.E.M sur les nanotubes

Conformément aux observations M.E.B effectuées en électrons rétrodiffusés, les clichés M.E.T montrent la présence d'une particule à fort numéro atomique, (tâches noires en diffraction en M.E.T), aux sommets de la grande majorité des nanotubes. Les analyses E.D.X en M.E.T. (**Fig. III.15**) confirment que ces particules sont en nickel. Ces dernières n'apparaissent pas encapsulées au sein du nanotube ; par conséquent, elles présentent toujours une face disponible pour catalyser le craquage du méthane, suggérant que la réaction aurait pu continuer à se dérouler au moins au-delà de la durée de notre manipulation. On peut également remarquer que le diamètre de ces filaments est directement relié à celui de la particule catalytique, indiquant implicitement qu'il y a là un levier possible, en particulier au travers du cycle de réduction du chlorure de nickel, pour optimiser les performances en reformage du système.

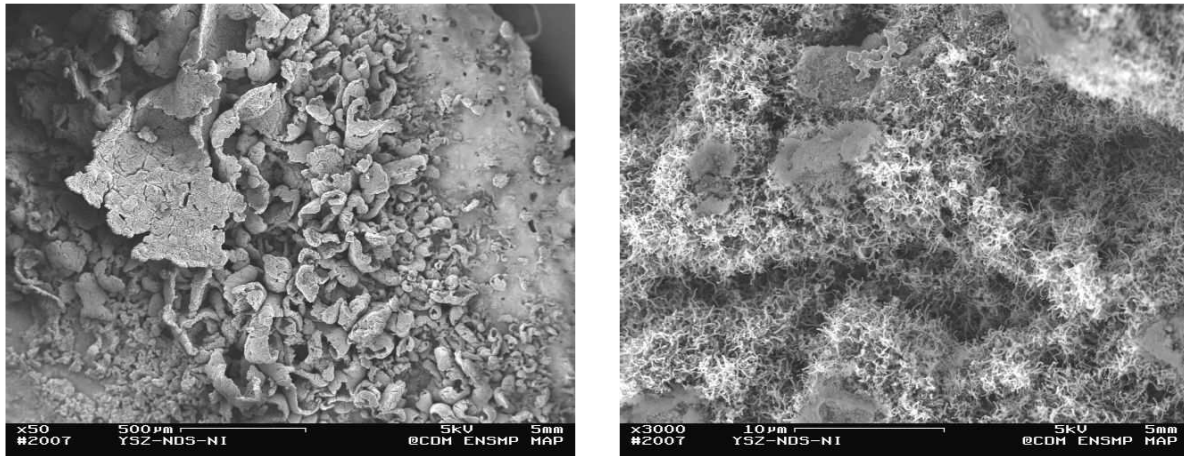


**Fig. III.15** – Etude E.D.X / H.R.T.E.M sur les nanotubes et leurs particules catalytiques

### III.3.1.b Dépôt des feuillets de nanofilaments à la surface libre des membranes

A faible grandissement, on peut remarquer également qu'à la surface libre de la membrane de reformage une couche noire, visible à l'œil nu, observable sur la **Fig. III.16**), est venue se déposer. L'augmentation du grandissement permet de constater que ce dépôt est en réalité constitué de feuillets de nanofilaments qui se sont empilés les uns sur les autres au cours du craquage. Ceux-ci présentent une croissance plus importante que celle des pelotes observées au sein de la porosité de la membrane de reformage.

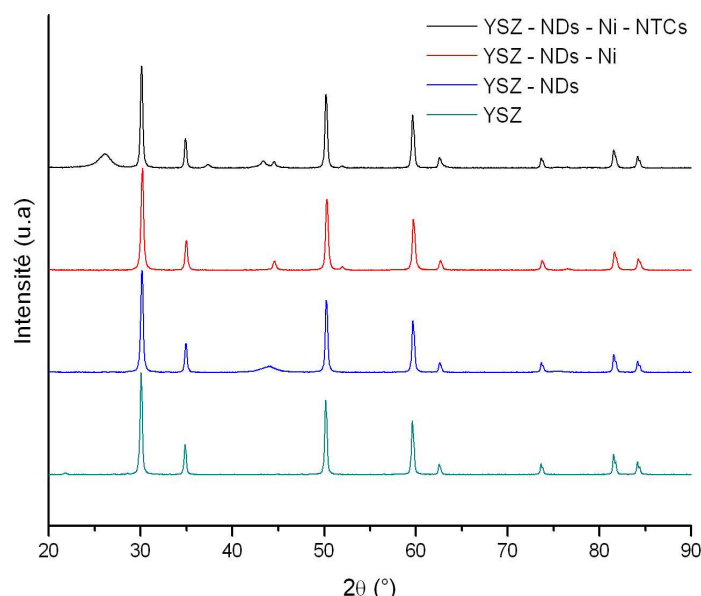
Cette particularité présente de nombreux avantages. En effet, pour maintenir l'intégrité mécanique de l'étage de reformage, il est préférable que l'accumulation de nanofilaments dans la porosité de la membrane ne soit pas trop importante. A terme, elle pourrait engendrer des contraintes locales dépassant la résistance de la membrane. Un second avantage présenté par ce dépôt de surface réside dans la facilité avec laquelle il sera éventuellement possible de récupérer et de valoriser les nanotubes de carbone dont il est constitué. Les méthodes envisageables pour la récupération de ceux-ci seront détaillées dans le chapitre V).



**Fig. III.16** – *Vue de dessus des couches de nanotubes*

### III.3.1.c Validation du comportement de la membrane de reformage

La **Fig. III.17**) présente les diffractogrammes de l'analyse en D.R.X. de l'échantillon après chaque étape du procédé d'élaboration et après traitement sous méthane.



**Fig. III.17** – Suivi en D.R.X de la préparation de la membrane de reformage

La comparaison de ces diffractogrammes met en évidence le maintien de l'intégrité des nanodiamants au cours des différentes étapes du procédé d'élaboration. Le faible pic situé entre 50° et 55°, très peu visible, correspond à l'incorporation du catalyseur. En revanche, la formation des nanotubes est aisément décelable via, entre autres, la présence du pic à 27°. L'ensemble de ces travaux permet donc de confirmer la possibilité de produire de l'hydrogène à 600°C, par craquage du méthane, en utilisant respectivement comme support de catalyse et catalyseur des nanodiamants et du nickel. Cependant, si l'intérêt de ces nanoparticules apparaît clairement dans ce qui précède, le rôle exact qu'elles jouent dans les réactions de craquage n'est pas encore totalement compris ; les manipulations qui sont décrites dans la suite vont tenter de cerner leur influence, dans le cas des nanodiamants, au cours du reformage.

## III.3.2 Rôle des nanodiamants dans le craquage du méthane

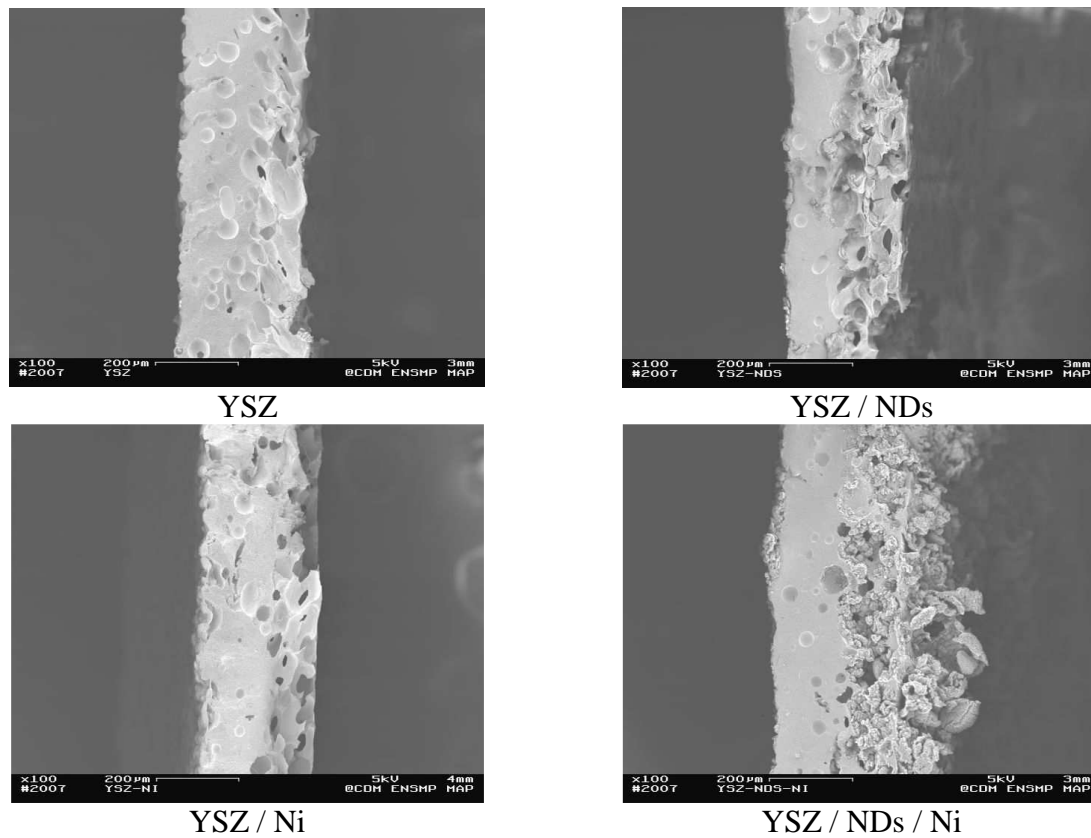
### III.3.2.a Mise en évidence du rôle des nanodiamants

Afin de vérifier et de comprendre le rôle joué par les nanodiamants lors de la décomposition catalytique du méthane, les échantillons suivants sont préparés :

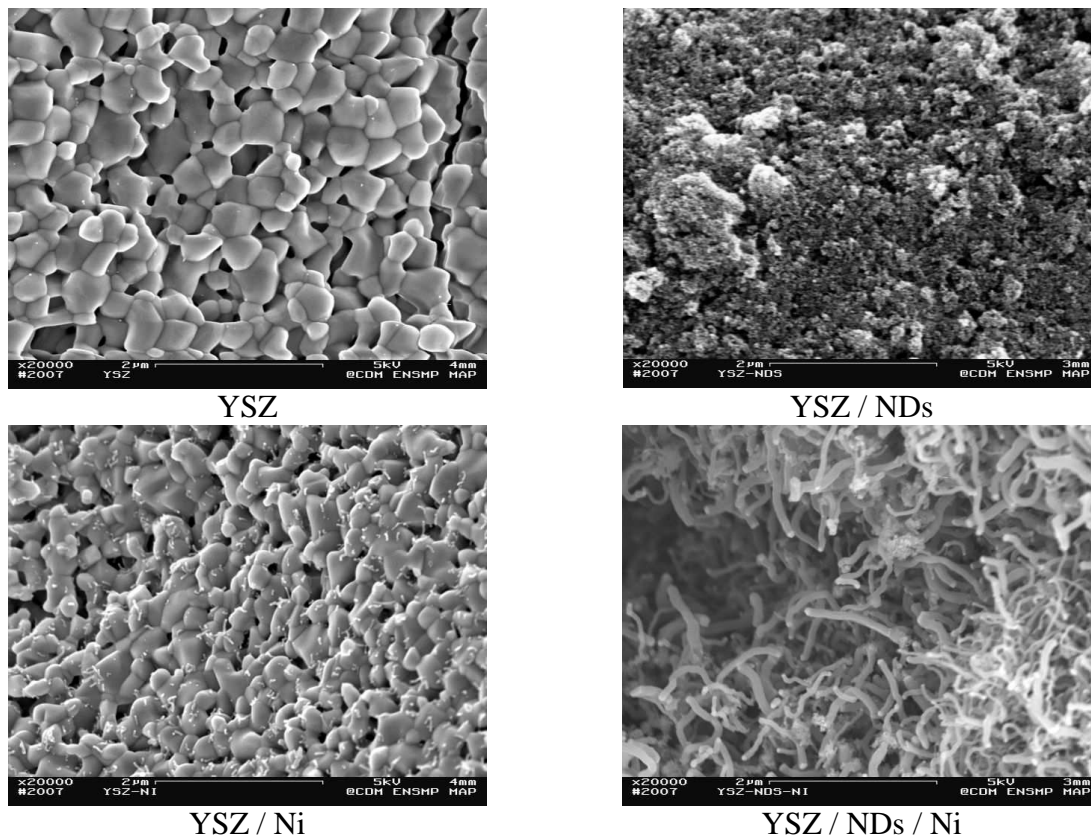
- Membrane YSZ
- Membrane YSZ + imprégnation de nanodiamants
- Membrane YSZ + imprégnation de NiCl<sub>2</sub>
- Membrane YSZ + imprégnation de nanodiamants + imprégnation de NiCl<sub>2</sub>

Ils sont soumis aux mêmes traitements thermiques sous hydrogène et sous méthane. La croissance de structures carbonées filamenteuses à la surface de la membrane est caractérisée par M.E.B, à faible puis à fort grossissement, sur une coupe de chaque échantillon (voir **Fig. III.18**) et **Fig. III.19**)).





**Fig. III.18** – Mise en évidence du rôle des nanodiamants (faible grossissement)



**Fig. III.19** – Mise en évidence du rôle des nanodiamants (fort grossissement)

**Rq** : dans le cas de l'échantillon YSZ / NDs, les grains de YSZ ne sont pas visibles car totalement recouverts par les NDs

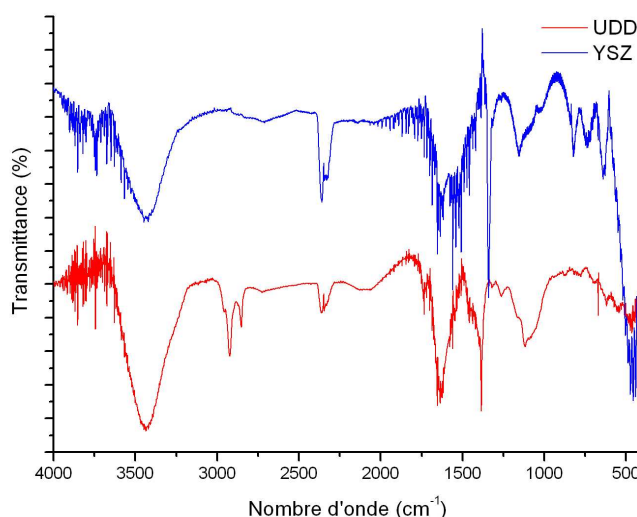
La confrontation de ces différentes micrographies établit clairement que, même si la membrane YSZ/Ni montre une très faible activité catalytique (apparition de quelques nanotubes de dimensions maximales 10nm x 200nm), seule l'association YSZ/NDs/Ni provoque une forte réaction de craquage avec croissance d'une grande quantité de nanotubes de carbone de taille micrométrique. En revanche, strictement aucun dépôt de carbone, sous une forme ou une autre, n'est détecté sur la membrane en YSZ pure ou imprégnée des seuls nanodiamants. Une telle différence de comportement entre YSZ/Ni et YSZ/NDs/Ni, apportée par la présence de nanodiamants entre le squelette en YSZ et le catalyseur, mérite une attention toute particulière, qui fait l'objet du paragraphe suivant.

### III.3.2.b Confirmation du rôle du support de catalyse

- Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge

L'étude par spectroscopie Infra-Rouge suivante a été menée sur des poudres de YSZ et de NDs. Or, les résultats précédents ont été obtenus avec un massif poreux recouvert de NDs qui peut s'apparenter à une poudre de NDs. En revanche, le massif poreux en YSZ, ayant subi un cycle de frittage et donc une modification des groupements chimiques à sa surface au cours de celui-ci, doit très probablement être différent de la poudre YSZ brute. Cependant, des résultats de reformage, exposés dans le paragraphe III.4.2, montrent également une différence de comportement vis-à-vis du méthane entre des échantillons poudreux NDs/Ni et YSZ/Ni, les performances de craquage de ce dernier étant, comme dans le cas de l'échantillon massif YSZ/Ni, moins importantes que ceux obtenus avec des nanodiamants. Ces résultats confirment le bénéfice d'utiliser ces nanoparticules, dans le cadre du craquage du méthane, par rapport à l'utilisation de YSZ sous sa forme membranaire ou poudreuse.

On prend ici comme hypothèse de travail vraisemblable que la quantité de nanotubes formés est directement dépendante du nombre de particules catalytiques déposées sur le support de catalyse. Ceci est conforté par les observations précédentes, où l'on note quasi-systématiquement la présence d'une particule de catalyseur en tête de nanotube. A traitement d'imprégnation en  $\text{NiCl}_2$  équivalent, cette hypothèse nous conduit à admettre que la présence des nanodiamants permet soit la capture d'une plus grande quantité de nickel que la zircone seule, soit en permet une dispersion beaucoup plus fine, l'activité catalytique du nickel étant alors renforcée par la forte courbure des petites particules déposées. On notera que ces deux possibilités ne s'excluent nullement, et qu'elles peuvent coexister. On en déduit alors que les nanodiamants et la zircone présentent une affinité chimique différenciée pour le nickel. On a donc cherché la présence de groupements chimiques spécifiques par spectroscopie Infra-Rouge à la surface des poudres YSZ et U.D.D. (**Fig. III.20**), et notamment celles contenant l'élément oxygène, qui grâce à ses doublets d'électrons libres, sont susceptibles de favoriser la formation d'un complexe avec le  $\text{Ni}^{2+}$  présent dans le  $\text{NiCl}_2$ .



**Fig. III.20** – *Comparaison des groupements fonctionnels à la surface de YSZ et U.D.D*

L'analyse des nanodiamants U.D.D par spectroscopie Infra-Rouge révèle la présence de plusieurs pics caractéristiques. On trouve un pic de largeur moyenne et d'intensité relativement forte à  $1700\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations d'un groupe carbonyle,  $\text{C}=\text{O}$  ; la bande large présente pour une longueur d'onde à  $3400\text{cm}^{-1}$  est caractéristique d'une fonction O-H ; la surface des U.D.D est donc constituée partiellement de groupes acides  $\text{COOH}$ . Les deux pics situés à  $2800\text{cm}^{-1}$  et  $2850\text{cm}^{-1}$  sont, quant à eux, représentatifs des fonctions aldéhydes. La fine bande à  $2300\text{cm}^{-1}$  pourrait correspondre à une fonction nitrile  $\text{C}\equiv\text{N}$ , l'azote détecté étant probablement un résidu de l'explosif utilisé lors de la synthèse de ces nanoparticules. On peut également souligner la bande large, de moyenne intensité, située à  $1100\text{cm}^{-1}$ , qui pourrait indiquer la présence de la liaison C-O pour une fonction ester. Concernant YSZ, on trouve également des groupements fonctionnels acides, éventuellement des nitriles et des esters. En revanche, aucune fonction aldéhyde n'a été détectée. On peut noter la bande de largeur moyenne, mais intense, à  $450\text{cm}^{-1}$ , dont l'origine n'est pas identifiée.

La seule différence notable est donc la présence de fonctions aldéhydes à la surface des nanodiamants. Celles-ci, si elles sont présentes de manière importante, peuvent ainsi expliquer la différence de quantité de nanotubes formés lors du reformage. Néanmoins, la comparaison entre les spectres I.R de YSZ et des U.D.D n'est pas suffisamment significative pour qu'il soit possible de définitivement corréler la quantité de nanofilaments précipités sur ces deux échantillons et leur état de surface respectif. La quantification des différents groupements présents à la surface de ces deux matériaux peut être réalisée par T.P.D - M.S (Thermal Desorption Programmation - Mass Spectroscopy) ; lors du chauffage d'un échantillon, les groupements de surface forment des gaz dont la nature et la température de désorption sont caractéristiques de ces groupements.

- Caractérisation par B.E.T

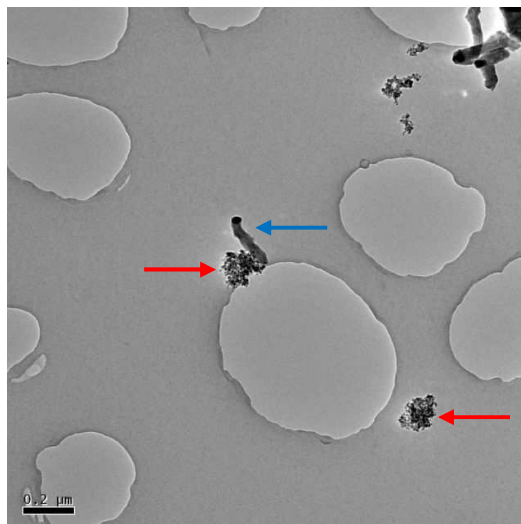
La surface spécifique des phases solides dans les réactions où intervient la catalyse est un paramètre essentiel. Il en est de même ici pour les poudres de YSZ, U.D.D et le support poreux vierge en YSZ, dont la surface spécifique est évaluée par B.E.T. Les résultats sont consignés au sein du tableau III.5). Ceux-ci montrent que la surface spécifique de la poudre de nanodiamants est très nettement supérieure à celle de YSZ sous forme de poudre ou de membrane. La conséquence de ceci est que, à nature équivalente de groupements fonctionnels surfaciques pour YSZ et les U.D.D, le simple rapport géométrique des surfaces spécifiques entre ces deux matériaux conduit à une beaucoup plus grande quantité de ces mêmes groupements ; si, comme on l'a suggéré, la quantité de nickel est directement liée à la présence de ces groupements, et conséquemment la quantité de nanotubes est corrélée directement à la quantité de nickel, alors l'imprégnation avec des nanodiamants doit nécessairement conduire à un reformage par craquage beaucoup plus efficace. Cette chaîne de causalité établit clairement que le paramètre « surface spécifique » du support de catalyse peut caractériser la quantité de nanotubes formés.

	surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
YSZ – poudre	12
YSZ – membrane	4,5
Nanodiamants – U.D.D	230

**Tab. III.5** – *Comparaison des surfaces spécifiques de trois types de support*

- Caractérisation par M.E.T

Une étude microscopique au M.E.T des dépôts de surface des échantillons YSZ/Ni et YSZ/nanodiamants/Ni après reformage est effectuée. Pour le premier échantillon, on observe non seulement quelques nanotubes de faibles dimensions, mais également de nombreux nodules de carbone turbostratique, invisible au M.E.B (**Fig. III.21**). Cette dernière forme carbonée n'a pas été observée pour l'échantillon YSZ/nanodiamants/Ni, ce qui ne veut pas nécessairement dire qu'elle n'est pas présente, mais que raisonnablement, sa quantité est nettement inférieure à celle observée sur le premier échantillon. Autrement dit, au cours du traitement thermique sous méthane, l'échantillon YSZ/Ni présente deux sources différentes de production de carbone pour la réaction de craquage : la première, conduisant à la formation de nanotubes, est due à la présence des particules de nickel. En revanche, la seconde favorisant l'apparition de ce carbone turbostratique, ne peut provenir que du seul autre matériau du système, à savoir YSZ. Il semble donc que YSZ affiche une légère activité catalytique vis-à-vis de cette réaction de craquage, permettant la production marginale d'hydrogène, mais favorisant également l'apparition d'une forme de carbone à proscrire ; de façon classique, le carbone turbostratique constitue une menace pour les particules catalytiques qui risquent d'être encapsulées par celui-ci et, étant isolées du gaz à reformer, de ne plus pouvoir assurer leur rôle dans la formation de nanotubes et la production d'hydrogène.



**Fig. III.21** – H.R.T.E.M sur l'échantillon YSZ / Ni

*Flèche bleue : nanotube de carbone*

*Flèches rouges : carbone turbostratique*

Ainsi, on voit que, paradoxalement, l'un des intérêts des nanodiamants comme support de catalyse pour cette réaction réside dans sa propriété d'être totalement inerte. En recouvrant partiellement l'YSZ, ils évitent à une partie du méthane de venir réagir sur ce dernier pour former du carbone turbostratique. Cette caractéristique permet donc d'expliquer également la différence de longueur des nanotubes entre ces deux échantillons. En effet, à quantité de méthane introduite équivalente au sein de la membrane, dans le cas de l'échantillon YSZ/Ni, celle-ci vient réagir sur le nickel mais également sur le YSZ, tandis que dans le cas de l'échantillon YSZ/nanodiamants/Ni, celle-ci vient réagir préférentiellement sur les particules de nickel conduisant à la formation de nanotubes plus longs.

Au travers de ce qui précède, on voit que les nanodiamants disposent d'atouts sérieux et peuvent constituer un support de catalyse très efficace pour la réaction de craquage du méthane : ils présentent une grande surface spécifique, ainsi que des groupements fonctionnels contenant l'élément oxygène surfaciques, en particulier les fonctions aldéhydes, permettant de fixer une quantité importante de nickel. Enfin, leur affinité vis-à-vis du méthane est nulle, leur conférant un caractère totalement inerte dans le cadre d'une réaction de décomposition catalytique de cet hydrocarbure. Nos travaux montrent la faisabilité d'une membrane de reformage et valident l'utilisation des nanodiamants en tant que support de catalyse. La prochaine étape doit se focaliser sur l'optimisation et l'évaluation quantitative des performances des nanodiamants pour cette application, et les situer parmi celles de supports commerciaux de référence.



## **III.4 Optimisation des performances de la membrane de reformage**

### **III.4.1 Influence des paramètres d'élaboration de la membrane**

#### **III.4.1.a Concentration de la suspension de nanodiamants**

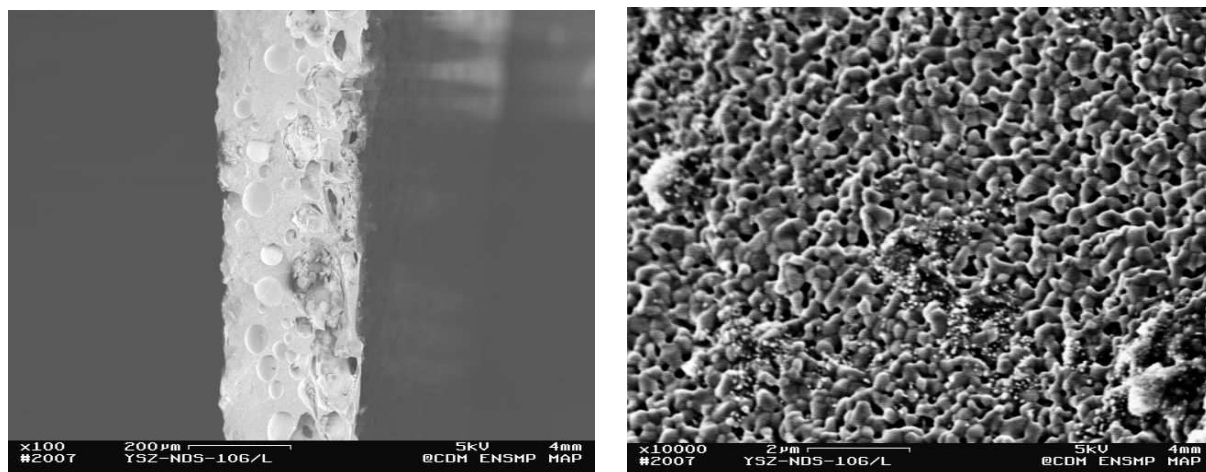
L'influence de la concentration de la solution de nanodiamants est étudiée. Des supports en YSZ sont imprégnés respectivement de nanodiamants en solutions de concentration 10g/L, 50g/L et 100g/L. Les temps d'imprégnation ainsi que les différents traitements thermiques afférents sont identiques pour les trois échantillons. Les observations réalisées au M.E.B sont présentées sur la **Fig. III.22**) : Sans surprise, il apparaît très clairement sur ces micrographies que la concentration en nanodiamants de la solution d'imprégnation joue un rôle primordial sur la quantité de nanotubes formés. A la lumière des hypothèses développées plus haut, l'augmentation de la quantité de nanodiamants insérés dans la membrane favorise la chimisorbtion du nickel tout en écrantant d'autant la surface de YSZ soumise au flux de méthane, et donc la capacité de celle-ci à produire du carbone turbostratique.

#### **III.4.1.b Concentration de la solution de NiCl<sub>2</sub>**

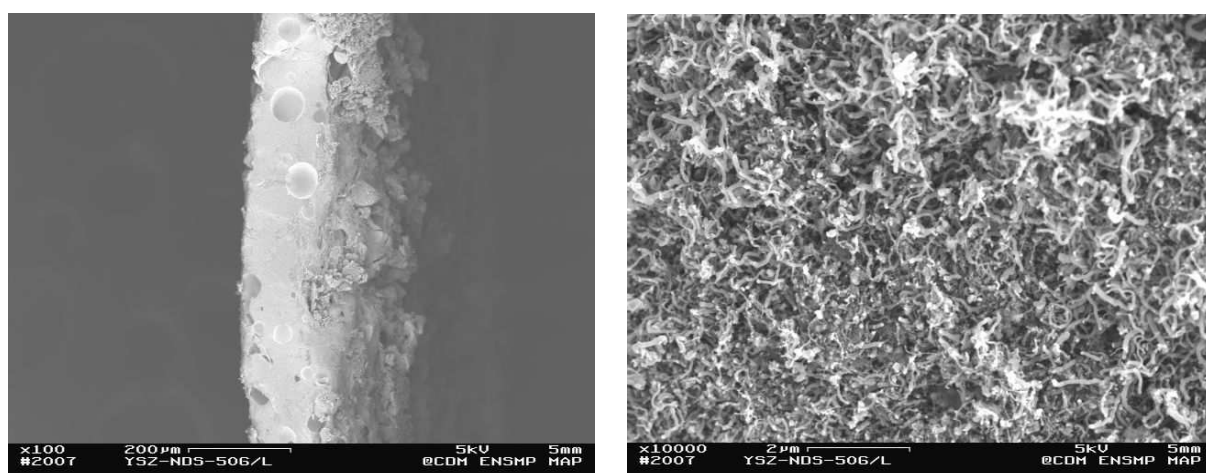
Parallèlement, l'influence de la concentration en NiCl<sub>2</sub> de la solution d'imprégnation du catalyseur est évaluée : différentes solutions de concentrations respectives 0.1mol/L, 1mol/L et 5mol/L sont préparées, puis déposées sur une pastille poreuse de YSZ préalablement imprégnée par la solution de nanodiamants à 100g/L. Les observations M.E.B sont présentées sur la **Fig. III.23**) ; là encore, sans surprise, elles montrent que la quantité de nickel influence directement la quantité de nanotubes formés, confirmant s'il en était besoin le rôle majeur du catalyseur sur les performances du reformage. On notera qu'il est nécessaire de déposer une quantité seuil de nickel pour observer la formation de nanotubes (pas de nanotubes observés pour la solution de NiCl<sub>2</sub> à 0.1mol/L).

### **III.4.2 Influence de la nature du support de catalyse**

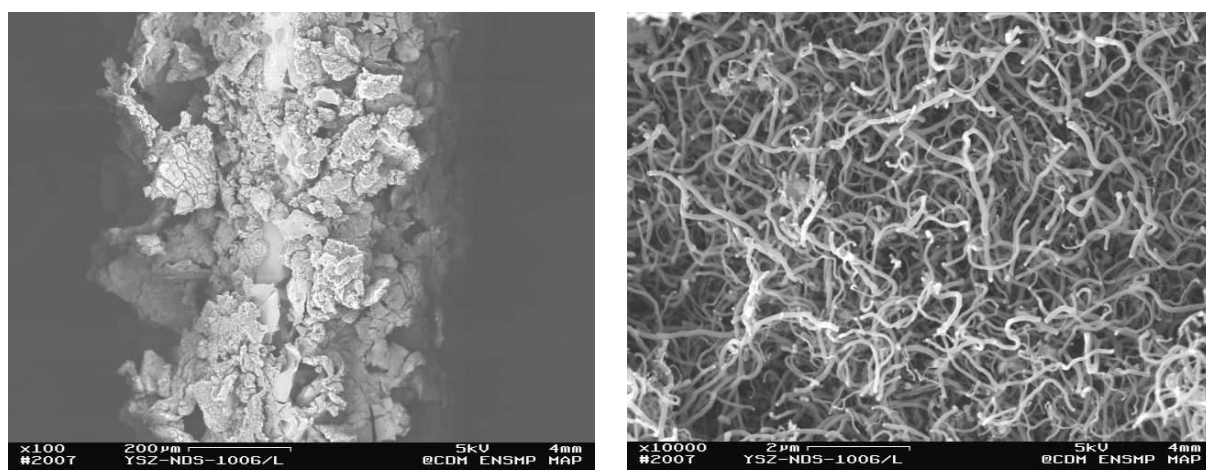
Les performances quantitatives des nanodiamants comme support de catalyse sont confrontées à celles de matériaux de référence, provenant de diverses origines, au travers d'essais de réactivité effectués sur des échantillons préparées à partir uniquement de poudres de support de catalyse et de catalyseur. Les matériaux évalués sont des nanodiamants (U.D.D, U.D.D.G), YSZ, une zéolithe, SiO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>. Les quatre premiers sont préparés au Centre des Matériaux, selon un protocole identique, consistant en une imprégnation de NiCl<sub>2</sub> à 5mol/L pendant 10 minutes. Les deux derniers proviennent du Département de Génie Chimique de l'Université de Caroline du Sud ; la méthodologie de préparation n'est malheureusement pas précisée, mais leur teneur en nickel est estimée à 5% massique. Ces deux lots d'échantillons subissent, en revanche le même traitement thermique de réduction à 600°C pendant une heure sous Ar/ H<sub>2</sub> (5% vol). Les zéolithes, de formule générale Na<sub>x1</sub>Ca<sub>x2</sub>Mg<sub>x3</sub>Ba<sub>x4</sub>K<sub>x5</sub>Al<sub>x6</sub>[Si<sub>x7</sub>O<sub>x8</sub>], xH<sub>2</sub>O, ne sont pas réellement connues pour l'application reformage ; cependant, ces matériaux présentent des surfaces spécifiques et des propriétés d'adsorption très importantes, qui sont autant de caractéristiques nécessaires à un support de catalyse.



10g/L

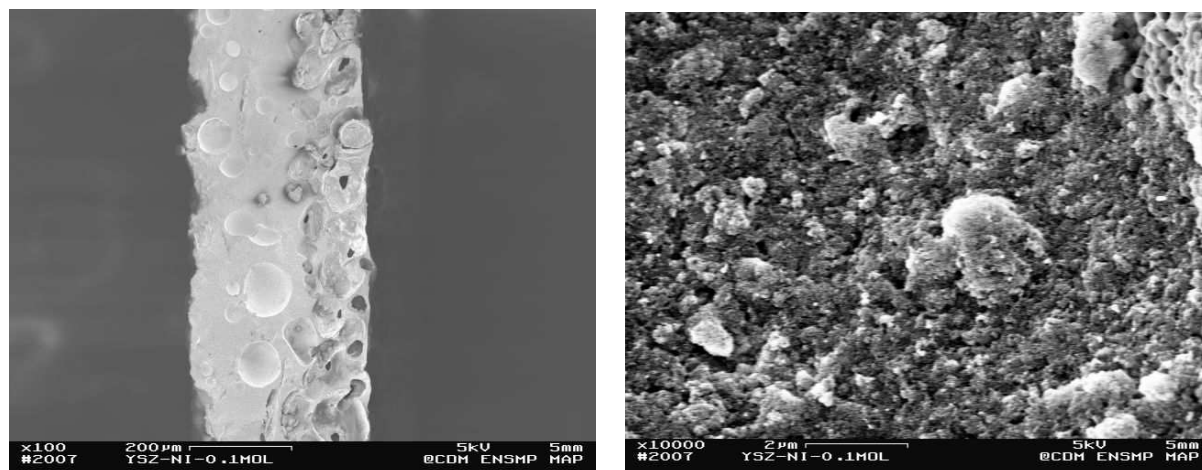


50g/L

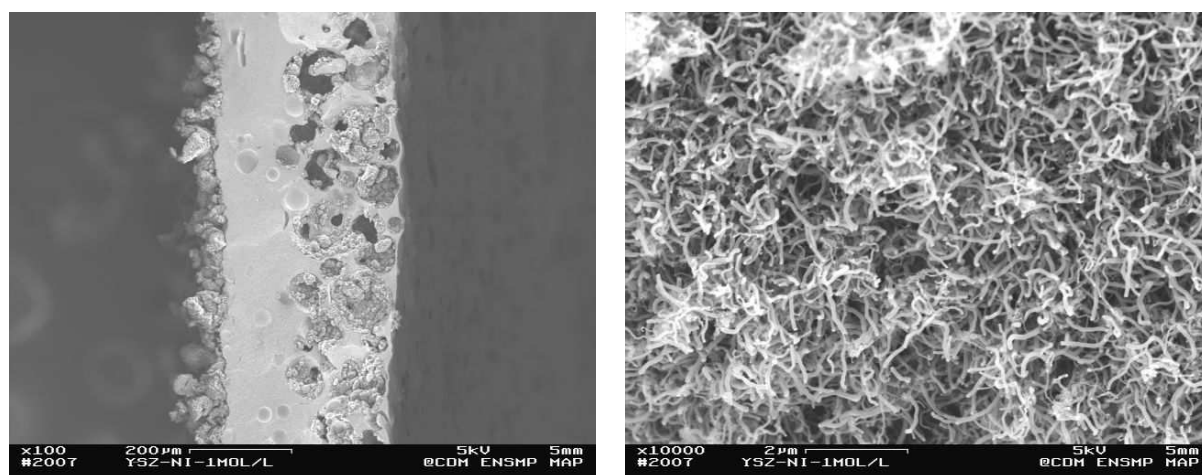


100g/L

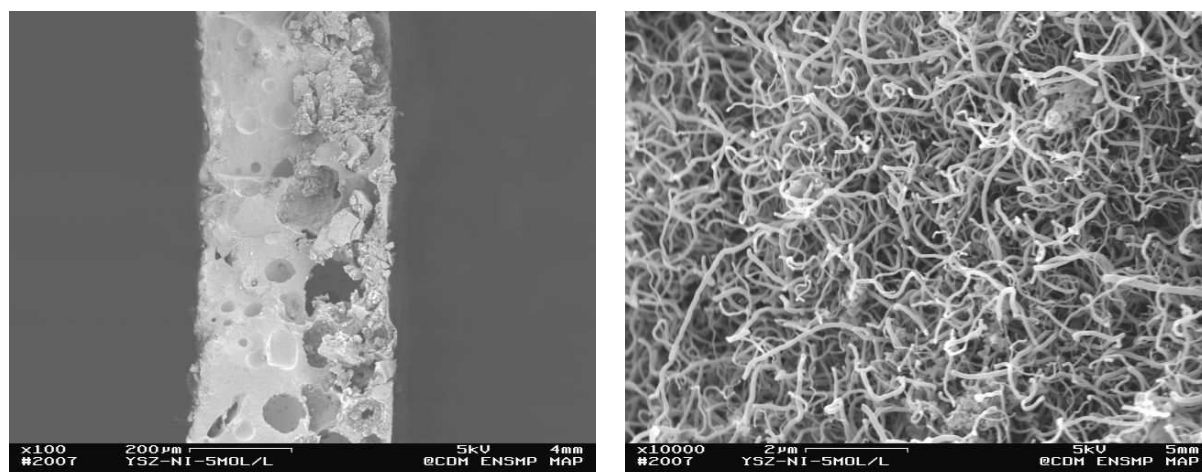
**Fig. III.22** – *Influence de la concentration de la suspension de NDs sur la croissance de NTCs*



0.1mol/L



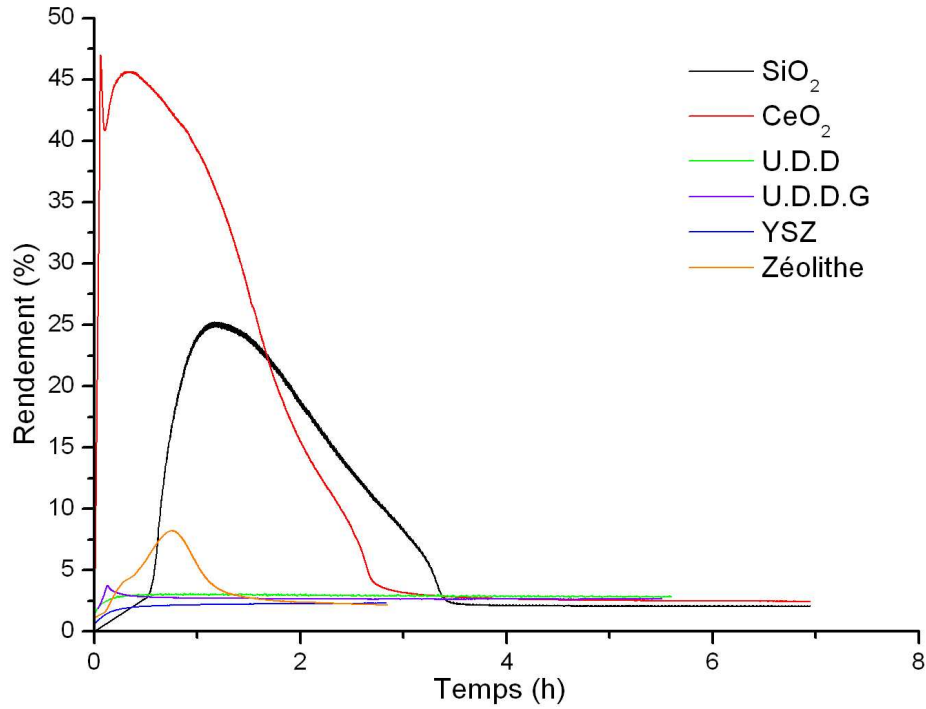
1mol/L



5mol/L

**Fig. III.23** – Influence de la concentration de la solution de  $\text{NiCl}_2$  sur la croissance de NTCs





**Fig. III.24** – Influence de la nature du support de catalyse sur le craquage du méthane

La **Fig. III.24**) représente le rendement de la réaction de craquage du méthane à 550°C pour ces différents supports, avec un débit et une pression en méthane respectivement de 10mL/min et 0.3bar. Ces mesures ont été réalisées en étroite collaboration avec le L.I.M.H.P. de l'université Paris XIII-Villetaneuse. Le rendement de la réaction de pyrolyse est défini par la relation (III.2).

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{0.5 \times C_{H_2}}{0.5 \times C_{H_2} + C_{CH_4}} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

Où  $C_i$  représente la concentration mesurée de l'espèce  $i$  par le spectroscope de masse.

Cette comparaison montre très clairement que les échantillons  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CeO}_2$  provenant de l'équipe de l'Université de Caroline du Sud présentent un rendement initial très nettement supérieur à celui des supports préparés au Centre des Matériaux. Cependant, on note qu'au-delà de 3 heures la production d'hydrogène avec les U.D.D et les U.D.D.G devient légèrement supérieure, et qu'au-delà de 7h, pour l'ensemble des échantillons, une consommation résiduelle de méthane, autour de 3%, perdure.

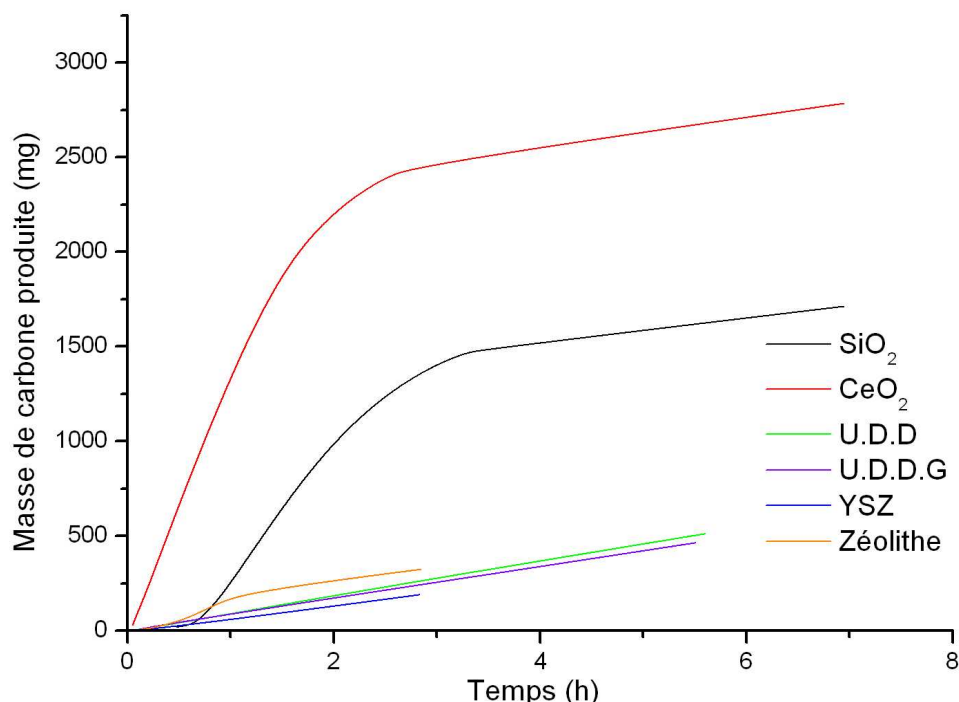
La masse de carbone produite est un paramètre quantitatif et comparatif plus lisible, qui peut être aisément tiré du graphe de la **Fig. III.24**) grâce à l'expression suivante :

$$m_{\text{carbone}}(t) = \frac{Q \times M_c}{V_m} \times \int_0^t \text{Rendement}(t).dt \quad (\text{III.3})$$

Où  $Q$ ,  $V_m$ ,  $M_c$  représentent respectivement le débit de méthane, le volume molaire pour une pression de 0.3bar et une température de 550°C, et la masse molaire de carbone. Le volume molaire est calculé via la relation des gaz parfaits (III.4) :

$$Vm = \frac{V}{n} = \frac{R \times T}{P} \quad (\text{III.4})$$

La **Fig. III.25**) présente les masses de carbone calculées pour les différents supports. Les valeurs de la surface spécifique de chacun des échantillons testés, mesurée par la technique B.E.T, sont consignées dans le tableau III.6.



**Fig. III.25** – Masse du dépôt de carbone produit au cours du craquage du méthane

Matériaux	SiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	U.D.D	U.D.D.G	YSZ	Zéolithe
Masse spécifique (m <sup>2</sup> /g)	88	101	224	239	16	660

**Tab. III.6** – Surface spécifique des différents supports de catalyse

La comparaison entre les différentes courbes du graphe de la **Fig. III.25**) montre que les supports les plus intéressants pour notre application sont dans l'ordre : CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, zéolithe, U.D.D, U.D.D.G et YSZ. On retrouve bien la hiérarchie suggérée par les mesures de rendement précédentes, avec en tête de peloton les matériaux préparés à l'Université de Caroline du Sud. Cependant, il apparaît difficile de comparer les lots de supports provenant des USA et du Centre des Matériaux, dans la mesure où la méthode d'imprégnation en catalyseur est différente. Néanmoins, dans la mesure où la cérine et la silice comprennent une charge identique en nickel, les différences de performance peuvent s'interpréter d'une part par la différence de surface spécifique, et d'autre part probablement par l'activité catalytique additionnelle apportée par la cérine. Potentiellement, sans que l'on ait pu le vérifier, la cérine peut aussi influencer la dispersion surfacique du catalyseur, et agir aussi sur l'énergie nécessaire pour que le nanotube puisse décoller la particule de nickel du support.

On ne connaît pas la teneur exacte en nickel déposé sur les échantillons du C.D.M. Néanmoins, même si elle diffère d'un échantillon à l'autre, les performances des différents supports au cours du reformage reflètent leur aptitude à disperser et à adsorber les particules catalytiques. Ces deux caractéristiques sont principalement liées à la surface spécifique du support et à la nature des groupements de surface présents ; ainsi, la zéolithe, présentant la surface spécifique la plus élevée, conduit à la production massique de carbone la plus importante, alors que les U.D.D et les U.D.D.G, dont les surfaces spécifiques sont quasiment identiques et plus faibles que la zéolithe, affichent des résultats similaires, mais inférieurs à celle-ci. YSZ, avec une faible surface spécifique, se révèle être le mauvais élève des supports préparés au Centre des Matériaux. La surface spécifique du support de catalyse apparaît donc être un paramètre essentiel pour le reformage du méthane et semble, au travers de ces résultats, pouvoir masquer l'influence des groupements chimiques présents sur les supports de catalyse.

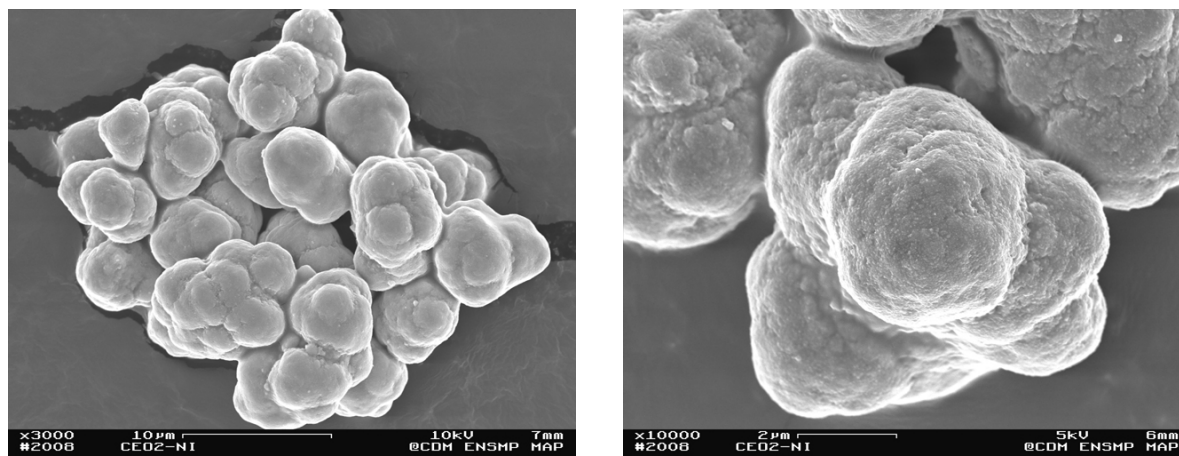
Les performances enregistrées confirment également que l'apparition des nanotubes sur un support en nanodiamants s'accompagne d'une production d'hydrogène très significative, qu'il convient cependant de nuancer en regard de celles enregistrées par des supports à très forte surface spécifique comme la zéolithe. Sous cet éclairage, les travaux de Nakagawa [30] [31] [32] [33], concernant l'utilisation des nanodiamants pour le craquage du méthane, apparaissent très partiels, et doivent être considérés avec précaution, même si l'on doit reconnaître à la méthode de préparation de ce type de support de fortes potentialités d'amélioration.

Si les échantillons préparés au Centre des Matériaux apparaissent, de prime abord, bien moins performants que ceux de l'Université de Caroline du Sud, certaines conditions opérationnelles peuvent cependant conduire à les préférer à ces derniers. En effet, les échantillons américains sont particulièrement intéressants pour des applications demandant des besoins instantanés en hydrogène très importants, ou bien s'ils sont associés à des systèmes « buffer » permettant le stockage temporaire d'hydrogène pour la gestion du surplus de production au début de la réaction. Cependant, au vu des verrous technologiques associés à la problématique « stockage », comme la cinétique ou les contraintes en pression et en température, il semble plus facile d'intégrer actuellement les unités de reformage utilisant ce type de support au sein d'installations fonctionnant en circuit fermé et permettant la récupération de l'excès d'hydrogène et du méthane n'ayant pas réagi. En revanche, pour des applications n'ayant pas ces besoins instantanés en hydrogène, ou celles ne permettant pas l'installation de systèmes en circuit fermé, on pourra privilégier alors les unités utilisant des supports du type de ceux élaborés au C.D.M, qui autorisent une production rapide et stable en hydrogène. Pour compléter notre compréhension de ces différents comportements, il convient maintenant d'approfondir l'étude des supports en cérite.

### III.4.3 Etude des performances de l'échantillon $\text{CeO}_2\text{-Ni}$

#### III.4.3.a Caractérisation microscopique

La Fig. III.26) présente les micrographies obtenues par M.E.B de la poudre de  $\text{CeO}_2$  non réduite. Celle-ci se présente sous la forme d'agglomérats d'une à quelques dizaines de micromètres. Les grains les constituant ont une dimension micrométrique et présentent une surface à forte rugosité, augmentant d'autant la surface spécifique.

Fig. III.26 – Observations du  $\text{CeO}_2\text{-Ni}$ 

### III.4.3.b Performances de reformage du $\text{CeO}_2\text{-Ni}$

La Fig. III.27) représente la fraction molaire des différents gaz détectés au cours du reformage du méthane sur un support en  $\text{CeO}_2$  à  $550^\circ\text{C}$ . On met ainsi en évidence la formation de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et de composés  $\text{C}_x\text{H}_y$  ; les deux premiers gaz sont la conséquence de la présence de molécules d'oxygène adsorbées à la surface du support non éliminées lors de la purge à l'hélium. La formation de  $\text{C}_x\text{H}_y$ , quant à elle, trouve son origine dans la réaction de plusieurs radicaux  $\text{CH}_3\cdot$  entre eux, formés après la première déshydrogénation. Même si la présence de ces gaz secondaires reste faible, de l'ordre de 2% au maximum pour  $\text{CO}$ , et disparaît totalement après une heure d'alimentation en méthane, elle confirme la nécessité de coupler notre étage de reformage à un système capable de séparer l'hydrogène de ce mélange gazeux.

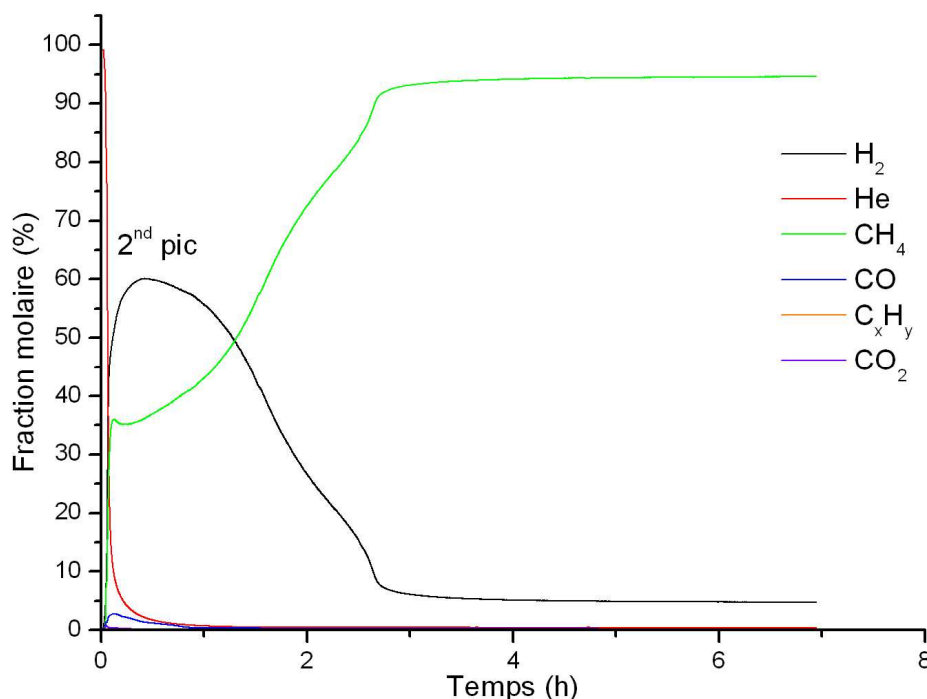
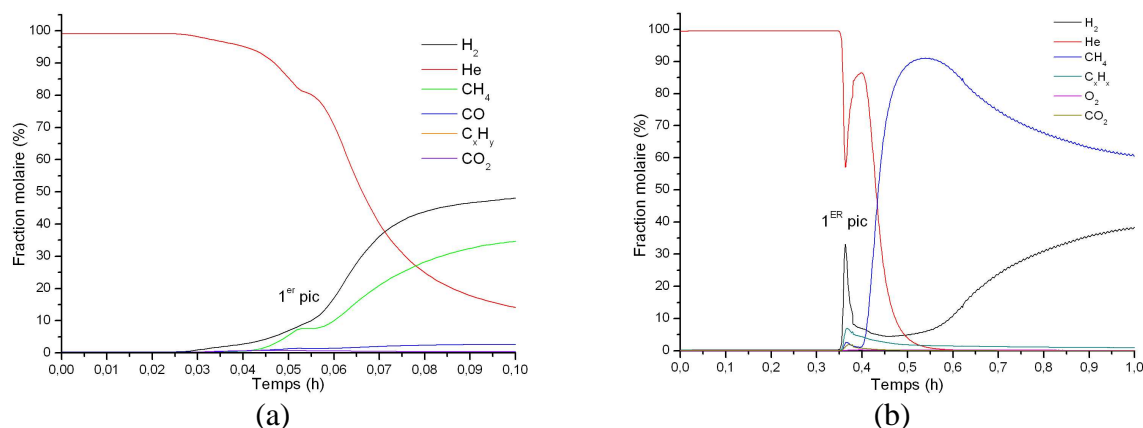


Fig. III.27 – Fraction molaire des différents gaz présents au cours du craquage du méthane



**Fig. III.28** – Fraction molaire des différents gaz présents en début de craquage du méthane pour  $\text{CeO}_2$  (a) et  $\text{SiO}_2$  (b)

L'allure générale de la courbe de fraction molaire du dihydrogène produit présente deux pics en début de réaction, le premier n'étant que très peu visible dans le cas de  $\text{CeO}_2$ , beaucoup plus dans celui de  $\text{SiO}_2$  (voir **Fig. III.28.b**). Ceux-ci sont suivis par une diminution rapide du phénomène jusqu'à une durée de 3h, moment où la production d'hydrogène devient quasiment constante pour des temps « raisonnables » de manipulation, c'est-à-dire au moins pour quelques dizaines d'heures.

La présence des deux pics au démarrage de la réaction peut s'interpréter comme la convolution d'une production croissante d'hydrogène et d'une subite consommation, intervenant quelques instants après le début du reformage. Le premier pic doit probablement être dû à la surface de catalyseur maximale, disponible en début de manipulation, engendrant une importante production d' $\text{H}_2$ . Le second pic fait irrémédiablement penser à un mécanisme de réduction, qui pourrait compléter par exemple le traitement thermique permettant la réduction du catalyseur lors de la préparation de l'échantillon. Cette hypothèse, la plus plausible, tend à montrer que le traitement de réduction reste à optimiser, non pas au niveau de la température ni du temps de réduction, puisque la consommation observée d'hydrogène lors de cette manipulation apparaît à  $550^\circ\text{C}$  et en moins d'une heure, mais plutôt pour ce qui concerne la nature du mélange gazeux utilisé, qui doit probablement être enrichi en hydrogène.

La deuxième partie de la courbe, correspondant à la nette diminution, de 60% à 7%, de la fraction molaire en hydrogène, doit probablement être la conséquence du décrochage des particules de nickel de leur support, engendrant ensuite une diminution progressive de la surface des sites catalytiques, présents aux sommets des nanotubes formés au cours du craquage. Ainsi, celle-ci diminuant, il est, à priori, normal que la production d'hydrogène baisse également.

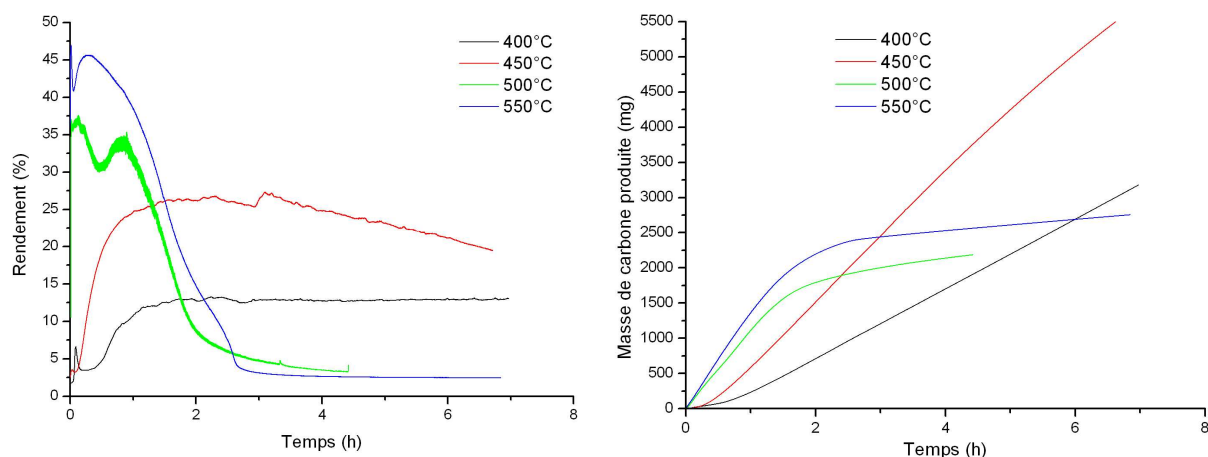
Enfin, la dernière partie, constituée par ce plateau légèrement descendant, semble correspondre à la coexistence de deux phénomènes. La cérine doit certainement afficher une légère activité catalytique vis-à-vis du craquage du méthane. De plus, ce plateau doit être également la conséquence de la croissance stable des nanotubes sans que la surface des catalyseurs disponibles ne change.

Enfin, au vu des résultats observés mais qui ne sont pas présentés dans ces travaux, il semble que la production d'hydrogène, associée à l'activité catalytique du support, cesse totalement dans une plage de temps située entre 17h et 20h dans le  $\text{CeO}_2$ .

### III.4.4.c Influence de la température de craquage sur les performances de l'échantillon $\text{CeO}_2\text{-Ni}$

Le dernier paramètre hors matériau ayant une influence directe sur les performances est la température. De plus, sachant que l'approche du reformage par craquage plutôt que par oxydation d'hydrocarbure, si elle ne conduit pas à l'émission d'oxyde de carbone, présente cependant des contraintes (séquence de récupération des nanotubes), il est important de prévoir le gain en température, et donc en énergie, que l'on est en droit d'attendre de ce concept.

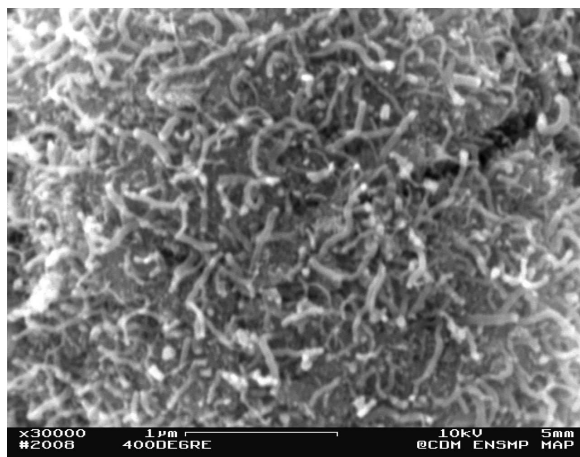
Dans l'étude thermodynamique présentée dans le chapitre I, il apparaît que la température minimale pour une réaction de craquage non catalysée est de l'ordre de  $525^\circ\text{C}$ . Pour le reformage conventionnel, par oxydation du fuel, il n'est pas rare de voir des unités industrielles fonctionner à plus de  $800^\circ\text{C}$ . Nous avons donc cherché à déterminer la gamme de température dans laquelle notre système de reformage peut produire du dihydrogène de manière significative et stable. Des essais de reformage ont donc été menés sur l'échantillon de  $\text{CeO}_2\text{-Ni}$ , dans un premier temps à  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la **Fig.III.29**.



**Fig. III.29** – Influence de la température sur le craquage du méthane avec support de  $\text{CeO}_2$

La première observation, immédiate, est que notre système catalysé peut fonctionner à des températures aussi basses que  $400^\circ\text{C}$  en affichant des performances très compétitives, qui sont détaillées dans la suite. La séquestration de carbone sous forme de nanotubes est opérante sous ces conditions expérimentales minimales (voir **Fig. III.30**), ceux-ci étant cependant plus petits que pour un reformage à  $550^\circ\text{C}$ .



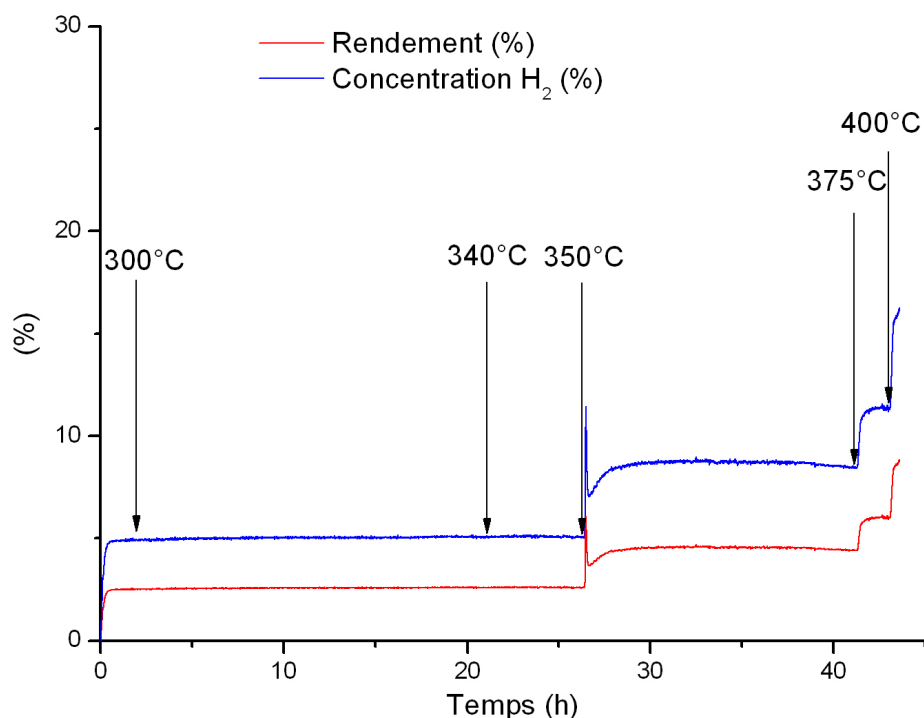


**Fig. III.30** – *Nanotubes de carbone obtenus sur du  $\text{CeO}_2\text{-Ni}$  à  $400^\circ\text{C}$*

La deuxième observation concerne l'allure générale des courbes de rendement et de masse de carbone produite, qui se classent en deux catégories, selon que la température de la réaction est inférieure ou non à  $500^\circ\text{C}$ . Si la production d'hydrogène de notre système à  $500\text{-}550^\circ\text{C}$  a été abordée plus haut, les caractéristiques de son comportement aux températures inférieures à  $500^\circ\text{C}$  n'ont pas été décrites ; pourtant, elles présentent des aspects qui peuvent s'avérer très pertinents pour un développement ultérieur.

En effet, après là aussi le pic correspondant à la réduction totale des sites catalytiques, la phase de désactivation apparaît nettement plus lente que pour les températures supérieures, voire inexistante pour le reformage à  $400^\circ\text{C}$ . Ainsi, malgré des rendements apparents plus faibles, les réactions à  $400^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$  conduisent à des quantités de carbone - et donc d'hydrogène- plus importantes, après une exposition au méthane respectivement de 6h et 3h. Ces courbes de prise de masse de l'échantillon suggèrent qu'il doit exister une température optimale de fonctionnement du système, située entre  $450^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ , influençant leur sens de courbure et la position de leur point d'inflexion.

Enfin, cette étude thermocinétique du craquage du méthane ne serait pas complète sans la détermination de la température seuil de réaction avec le couple cérique / nickel. On soumet donc un échantillon de  $\text{CeO}_2\text{-Ni}$  à un flux de méthane dans les mêmes conditions de débit et de pression que précédemment. On porte ensuite le système à  $300^\circ\text{C}$ , température que l'on augmente ensuite graduellement par paliers de  $10^\circ\text{C}$ , tout en enregistrant la production d'hydrogène. Les résultats obtenus sont illustrés sur la **Fig. III.31**).



**Fig. III.31** – Détermination de la température minimale de production d'hydrogène par craquage avec le système cérine / nickel

On n'observe aucune évolution de la concentration en l'hydrogène dans la cellule entre 300°C et 340°C, malgré une faible production résiduelle constante qui n'apparaît pas être thermoactivée, et qui pourrait être liée à l'activité propre du support en cérine. Cependant, à partir de 350°C, il y a une augmentation très nette de la production d'hydrogène, et ceci à chaque incrément de température ; le craquage du méthane est donc possible à partir de 350°C.

En conclusion, au vu de ces résultats, si le système intégrant le couple cérine/nickel n'est soumis à aucune restriction thermique, la température de fonctionnement doit être fixée à 450°C pour des performances optimales en termes d'activité et de stabilité. La consommation en énergie est, quant à elle, très significativement réduite par rapport à d'autres procédés de production d'hydrogène, comme le vaporeformage dont une étude non exhaustive est présentée dans le tableau III.7.

Ainsi, malgré une bibliographie très documentée sur de nombreux catalyseurs, la littérature sur le vaporeformage ne fait état d'aucun cas de fonctionnement à des températures inférieures à 550°C. De plus, à cette limite basse, les rendements sont plus faibles que ceux enregistrés pour le craquage sur CeO<sub>2</sub>-Ni, n'atteignant 30% qu'avec du rhodium. En revanche, les temps de désactivation, qui ne sont pas tous précisés dans ces travaux, sont généralement plus importants pour des températures de reformage supérieures à 700°C, domaine où la réaction de craquage du méthane reste très minoritaire.



références	Support	Catalyseur	T(°C)	CH <sub>4</sub> (%)	Durée (h)
	CeO <sub>2</sub>	Ni	400	13	>7
	CeO <sub>2</sub>	Ni	450	22	7
[75]	CeO <sub>2</sub>	Ni	550	28	
[76]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO/Pt	750	60	6
[77]		Ni <sub>3</sub> Al	600	50	10
[78]	YSZ	Pt	550	18	
	YSZ	Rh	550	40	
[79]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La/Mg/Ni	550	28	
[80]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni / NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	800	100	100
[81]	Pr <sub>0.15</sub> La <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>		750	15	

**Tab. III.7** – Comparaison des performances de craquage sur du CeO<sub>2</sub> et de vaporeformage présentées respectivement dans ces travaux et dans la littérature

Ce paragraphe a permis de décrire et valider un procédé viable pour l'élaboration de l'étage de reformage du système envisagé dans le cadre de ces travaux. Ainsi, l'incorporation du support de catalyse et du catalyseur est réalisée par l'imprégnation d'un squelette poreux par une solution liquide. Le squelette poreux en céramique est obtenu par coulage en bande, procédé aisément mise en œuvre et permettant un bon contrôle de la microstructure. Les résultats, en termes de production d'hydrogène, permettent de valider et confirmer la pertinence de l'utilisation des nanodiamants comme support de catalyse pour le craquage du méthane : on enregistre l'apparition d'hydrogène, lorsque la membrane est alimentée en méthane à 550°C, corrélativement à la séquestration du carbone sous forme de nanotubes. Cependant, dans l'attente d'une optimisation poussée de la préparation des membranes à base de nanodiamants, l'association cérique-nickel doit être privilégiée en regard des résultats préliminaires de la présente étude. On notera que les échantillons de l'Université de Caroline du Sud ont fait l'objet de nombreuses années d'optimisation, ce qui n'est pas le cas de notre système.

La production d'hydrogène par réaction de craquage est donc une possibilité alternative viable et présentant de nombreux intérêts par rapport aux autres voies de production d'hydrogène ; malgré une désactivation probablement plus rapide, elle permet de produire de l'hydrogène avec un bon rendement à des températures très faibles en n'émettant quasiment aucun gaz à effet de serre, tels que CO ou CO<sub>2</sub>. Cependant, si l'on recherche une très haute qualité d'hydrogène, par exemple pour l'alimentation d'une P.E.M.F.C (couplage possible avec notre membrane, par exemple, par l'intermédiaire d'un condenseur, vu la faible différence de température de fonctionnement), ces rejets sont tout de même suffisants pour rendre nécessaire la mise en œuvre d'un étage de séparation, qui est étudié dans le paragraphe suivant.





# **CHAPITRE IV :**

## **Synthèse et Choix de la Céramique pour l'Elaboration de l'Etage de Filtration**

IV.1	Théorie de la coprécipitation.....	- 90 -
IV.2	Synthèse de pérovskites .....	- 92 -
IV.2.1	Caractérisation du coprécipité.....	- 93 -
IV.2.2	Température de calcination .....	- 95 -
IV.2.3	Caractérisation de la phase finale.....	- 99 -
IV.3	Performances électriques.....	- 101 -
IV.3.1	Chute de la conductivité.....	- 104 -
IV.3.2	Changement de coefficient directeur.....	- 105 -
IV.3.3	Classement des pérovskites synthétisées.....	- 108 -
IV.3.4	Conductivité sous air.....	- 109 -
IV.3.5	Conclusion.....	- 110 -
IV.4	Optimisation de la synthèse par coprécipitation .....	- 112 -
IV.4.1	Vitesse de l'ajout de l'oxalate d'ammonium.....	- 112 -
IV.4.2	Ordre de l'ajout .....	- 116 -
IV.4.3	Température de coprécipitation.....	- 119 -
IV.4.4	Influence de la concentration des réactifs .....	- 122 -
IV.4.5	Température et temps de calcination.....	- 126 -
IV.5	Reproductibilité des mesures .....	- 128 -
IV.6	Résultats obtenus sur le BCY20 et le BCY15 optimisés .....	- 131 -
IV.7	Comparaison des synthèses par voie solide et par coprécipitation .....	- 132 -

Ce paragraphe a pour objectif de déterminer la composition de la pérovskite la plus adaptée pour l'élaboration de la membrane de filtration. La méthode de synthèse choisie ici est la coprécipitation par l'oxalate d'ammonium. De manière générale, comme indiqué dans le paragraphe I, il n'existe pas d'étude centralisant les propriétés électriques des pérovskites, affichant des substitutions de nature et de taux différents, et préparées dans des conditions de synthèse identiques. Il est donc difficile de choisir la céramique la plus adaptée à nos travaux directement à partir des résultats parus dans la littérature. Les paramètres dictant notre choix sont bien sûr liés aux performances électriques du matériau dans une atmosphère opérationnelle, mais aussi à son aptitude au frittage. Ainsi, dans un premier temps, on réalise la synthèse de différentes pérovskites via la coprécipitation, afin de comprendre et maîtriser ce procédé. Ensuite, on compare la conductivité sous atmosphère hydrogénée des différents matériaux afin d'identifier celui qui présente les meilleures performances électriques. Son aptitude au frittage est optimisée en jouant sur les conditions opératoires de synthèse qui, elles-mêmes, jouent éventuellement un rôle sur les propriétés électriques. Le matériau résultant est alors choisi et mise en œuvre pour l'élaboration de la membrane de séparation.

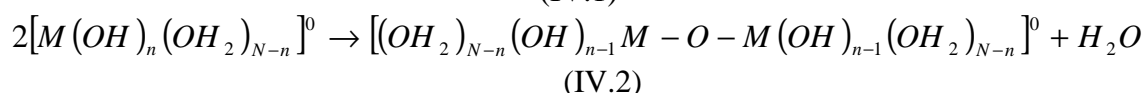
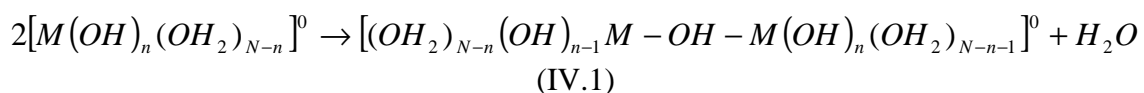
## IV.1 Théorie de la coprécipitation

La précipitation de cations, et en particulier la coprécipitation de trois éléments, est un phénomène cinétique complexe qui est très peu étudié dans la littérature. La précipitation d'un cation unique se décompose en quatre étapes cinétiques qui peuvent se dérouler de manière successive ou simultanée [82] :

- Génération du précurseur de charge nulle
- Naissance de germes ou nucléation
- Croissance des germes
- Vieillissement des particules en suspension

L'hydroxylation du cation métallique M en solution aqueuse est une réaction acido-basique très rapide qui mène à la formation d'un complexe noté  $[M(OH)_n(OH_2)_{N-n}]^m$ . Dans le cas où la charge « m » est égale à zéro, celui-ci est alors appelé précurseur de charge nulle. La vitesse de génération de cette entité est très variable et dépend de la manière dont la réaction se déroule, c'est-à-dire si elle s'effectue, par exemple, par addition de base ou thermohydrolyse.

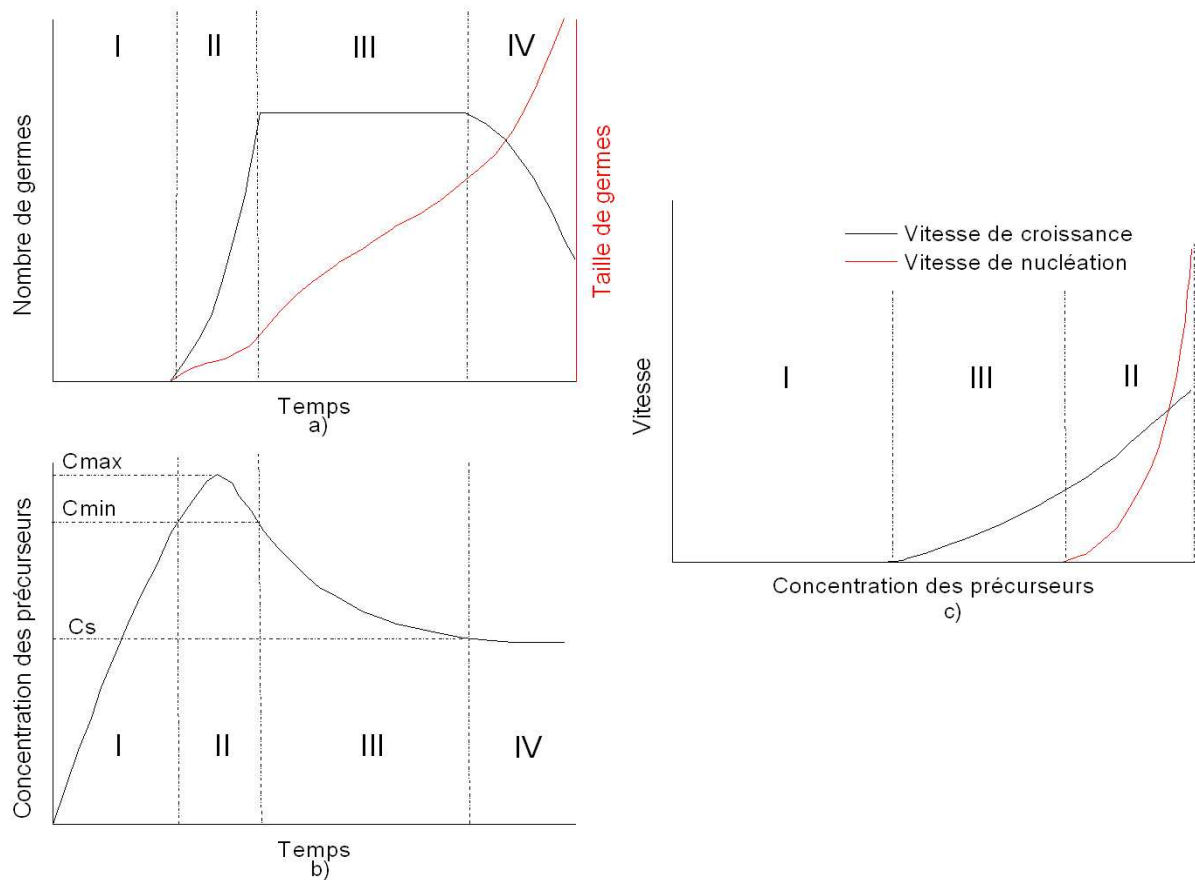
Les germes -ou nuclei- sont ensuite obtenus par olation ou oxolation des précurseurs de charge nulle suivant respectivement les réactions (IV.1) et (IV.2), où M représente le cation précipité.



Cette vitesse de nucléation dépend de la concentration en précurseurs de charge nulle créés durant l'étape de génération. Ainsi, tant que cette concentration reste faible, la vitesse de nucléation est quasiment nulle, cette étape correspondant à la zone I de la **Fig. IV.1**). A partir d'une concentration seuil notée  $C_{min}$ , cette vitesse augmente brutalement et les germes commencent à apparaître ; on se trouve alors dans la zone II. Dans le cas d'une cinétique de

création de précurseurs plus lente que celle de nucléation, au bout d'un certain temps la concentration de ces précurseurs commence à diminuer pour passer en dessous de  $C_{min}$ , comme indiquée en zone III, entraînant à terme l'arrêt de la formation de nouveaux germes.

L'étape de croissance des nucléi, zone IV, prend alors l'ascendant. En effet, pour une concentration en précurseurs de l'ordre de  $C_{min}$ , la vitesse de nucléation de nouveaux germes demeure très faible et les précurseurs vont avoir tendance à se condenser préférentiellement sur les germes déjà existants. On atteint alors rapidement le nombre final de germes dans le milieu.



**Fig. IV.1 –**

- a) Evolution schématisée du nombre et de la taille des particules formées en solution
- b) Evolution schématisée de la concentration en précurseur de charge nulle
- c) Evolution schématisée de la vitesse de nucléation et de croissance [82]

En résumé, la concentration des précurseurs au sein de la solution dépend de la vitesse de deux réactions :

- celle de génération qui crée les précurseurs,
- celle de formation des nucléi qui consomme les précurseurs.

Si leur concentration au cours de la précipitation reste supérieure à  $C_{min}$ , les étapes de nucléation et de croissance peuvent alors être simultanées. Dans le cas contraire, ces deux étapes se déroulent de manière successive. Or, les cinétiques de ces deux étapes jouent un rôle prépondérant dans le nombre et la distribution en tailles des grains primaires synthétisés en fin de réaction. Afin d'obtenir des particules de taille homogène, il est nécessaire que les phases de nucléation et de croissance des germes soient nettement séparées afin qu'une unique étape de formation de nucléi ait lieu. Ainsi, leur nombre final dans la solution est atteint rapidement et leur croissance, par apport de matière, se déroule sur la totalité des germes existants de manière régulière. En d'autres termes, la vitesse de nucléation doit être très nettement supérieure à celle de la génération de précurseurs afin que cette étape soit parfaitement découplée de celle de la croissance. Dans le cas contraire, avec une vitesse de nucléation non suffisamment élevée pour laquelle la concentration en précurseurs reste proche de  $C_{min}$ , les deux étapes de nucléation et de croissance se déroulent alors simultanément. Par conséquent, la croissance des premiers germes formés est plus importante que celle des plus jeunes. Ce phénomène entraîne alors une large distribution en taille de particules obtenues en fin de précipitation.

La dernière étape de la précipitation à prendre en compte est le vieillissement des germes, qui est susceptible d'entraîner des modifications importantes sur les particules primaires produites en fin de croissance. Ainsi, la taille moyenne de celles-ci peut augmenter, avec la possibilité d'apparition du phénomène d'agrégation. Enfin, le vieillissement peut aussi conduire à des changements au niveau de la morphologie et de la structure cristalline des particules. Ainsi, cette étape est déterminante car elle conditionne les caractéristiques finales du précipité obtenu.

Il apparaît donc évident que, dans le cadre de ces travaux où il est nécessaire de coprecipiter simultanément trois éléments, il est difficile de contrôler totalement cette réaction. En effet, douze étapes sont à prendre en compte avec des cinétiques variant selon la nature du cation considéré.

## IV.2 Synthèse de pérovskites

Les synthèses de pérovskites effectuées concernent uniquement la famille des cérates de baryum,  $BaCe_{1-x}X_xO_{3-\alpha}$ , et des cérates de strontium,  $SrCe_{1-x}X_xO_{3-\alpha}$ , qui, dans les nombreuses publications parues dans la littérature [31] [32] [58] [59], apparaissent être les matériaux à conduction protonique les plus prometteurs. Les substituants utilisés sont également choisis suivant les résultats déjà mentionnés dans différentes études. Le tableau IV.1 résume les différentes pérovskites synthétisées.

	x = 5%	x = 10%	x = 15%	x = 20%
$BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\alpha}$	×	×	×	×
$BaCe_{1-x}Yb_xO_{3-\alpha}$	×	×	×	×
$BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$	×	×	×	×
$SrCe_{1-x}Y_xO_{3-\alpha}$	×	×	×	×
$SrCe_{1-x}Yb_xO_{3-\alpha}$	×	×	×	×
$SrCe_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$	×	×	×	×

**Tab. IV.1** – Pérovskites synthétisées

Les différents réactifs utilisés au cours de ces synthèses sont les suivants :

- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (REacton®, 99,5% grade)
- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (ACS, 99+% grade)
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (ACS, 99+% grade)
- $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (REacton®, 99,99% grade)
- $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (REacton®, 99,99% grade)
- $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,99% grade)
- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (REacton®, 99,9% grade)
- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (ACS, 99.0-101.0% grade)

Tous ces produits sont fournis par la société Alfa Aesar, exceptés  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  fournis par Aldrich.

#### IV.2.1 Caractérisation du coprécipité

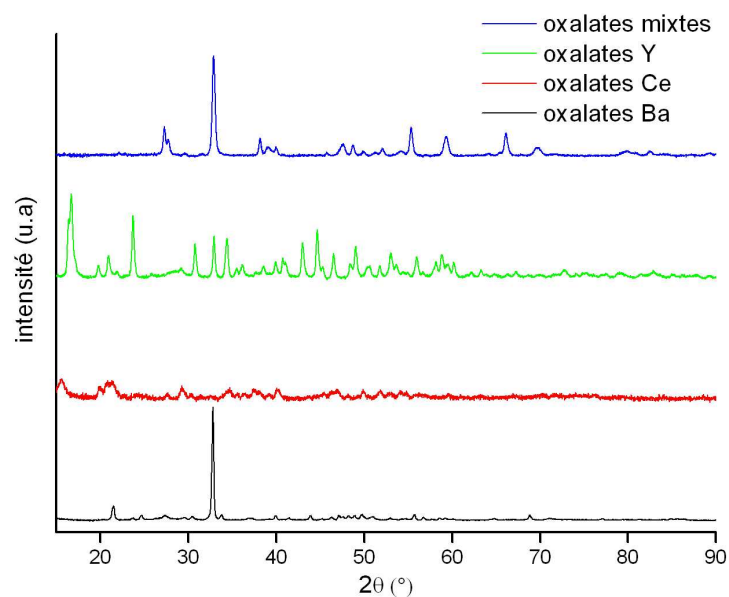
Les synthèses de ces différentes pérovskites sont effectuées dans les conditions opératoires décrites dans le chapitre II), en adaptant les quantités de réactifs introduites à la composition chimique du matériau désirée. Cependant, dans l'optique d'obtenir ces pérovskites notées  $\text{AB}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-a}$ , ou plus abusivement dans la suite de ces travaux  $\text{ABX}_x$ , il est important de comprendre la nature exacte des précipités obtenus avant calcination : en particulier, de savoir si ceux-ci sont constitués d'un mélange d'oxalates simples :  $\text{A-C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{B}_2\text{-(C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{X}_2\text{-(C}_2\text{O}_4)_3$ , ou bien s'il s'agit d'un mélange plus complexe de molécules composées d'un réseau d'ions oxalates reliés entre eux par les cations A, B et/ou X.

Des analyses D.R.X et A.T.G comparatives menées sur le coprécipité, obtenu à partir d'un mélange de nitrates de baryum, cérium et yttrium, ainsi que sur des poudres d'oxalates simples :  $\text{Ce}_2\text{-(C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{Ba-(C}_2\text{O}_4)_3$  et  $\text{Y}_2\text{-(C}_2\text{O}_4)_3$  synthétisées séparément, sont illustrées sur les **Fig. IV.2)** et **Fig. IV.3)**.

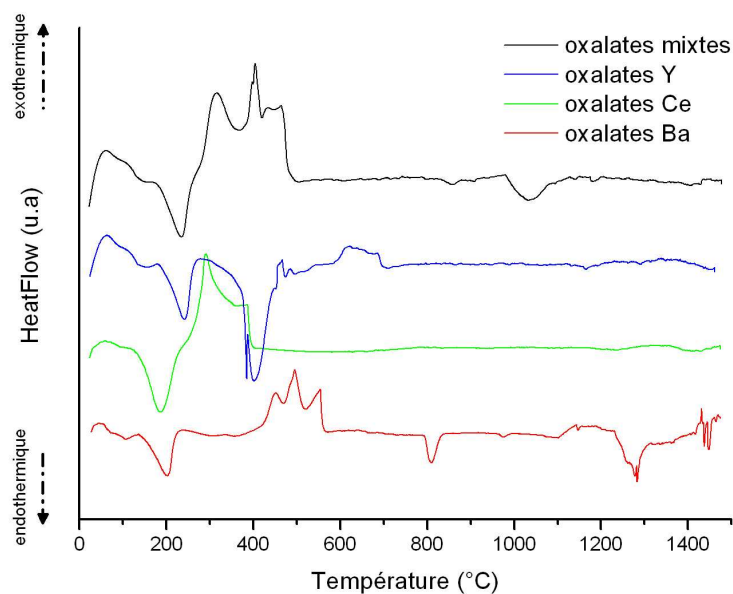
La première étude montre que le diffractogramme du coprécipité ne correspond pas à la superposition de celui des trois oxalates simples. En effet, il présente des pics (pour  $\theta = 13^\circ$  et  $34^\circ$ ) qui n'apparaissent sur aucun des trois autres D.R.X. De la même manière, certains pics présents sur les oxalates simples (notamment ceux présents pour  $\theta$  compris entre  $9^\circ$  et  $12^\circ$ ) sont absents sur celui du coprécipité.

Si l'on établit, d'une manière analogue à l'analyse par D.R.X précédente, une comparaison de l'A.T.D du coprécipité par rapport à celui des oxalates simples, on peut remarquer que certaines réactions, par exemple celle qui se déroule à  $800^\circ\text{C}$  pour le Ba-Ox, n'apparaît pas pour la poudre obtenue par coprécipitation. Ces résultats couplés montrent que la poudre obtenue après synthèse n'est pas simplement un mélange d'oxalates simples de type  $\text{A-C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{B}_2\text{-(C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{X}_2\text{-(C}_2\text{O}_4)_3$ , mais plus certainement un mélange d'oxalate « mixte », de formule  $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p(\text{C}_2\text{O}_4)_{(2m+3n+3p)/2}$ , comme illustré sur la **Fig. IV.4)**. L'obtention d'une telle entité chimique peut être un bon précurseur d'une poudre totalement homogène microscopiquement après calcination.

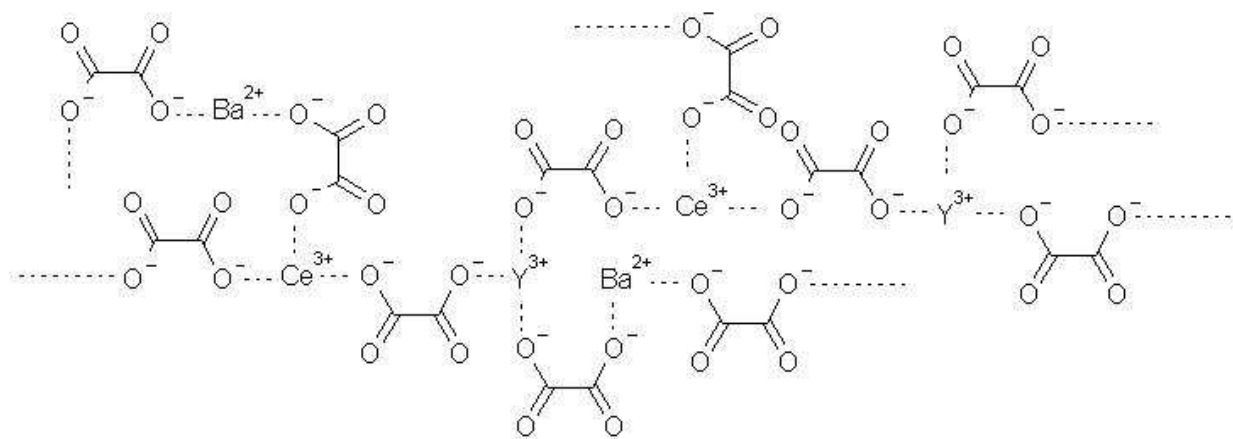




**Fig. IV.2** – Comparaison des D.R.X des oxalates simples avec l'oxalate mixte obtenu par coprécipitation

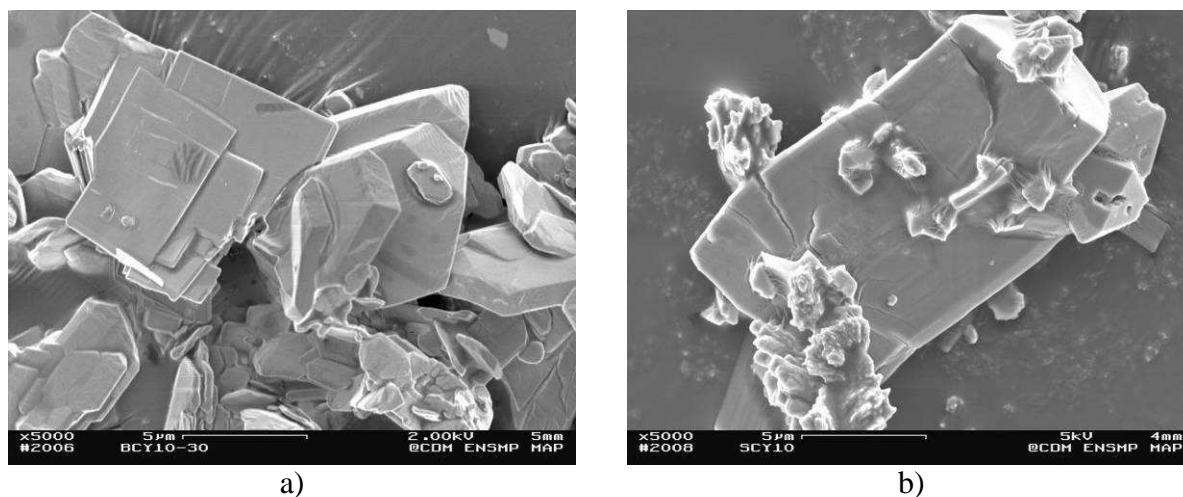


**Fig. IV.3** – Comparaison des A.T.D des oxalates simples avec l'oxalate mixte obtenu par coprécipitation



**Fig. IV.4** – Représentation chimique de l'oxalate mixte Ba - Ce - Y obtenu par coprécipitation

Les observations effectuées au M.E.B sur des oxalates « mixtes » Ba-Ce-Y et Sr-Ce-Y sont présentées sur la **Fig. IV.5**).

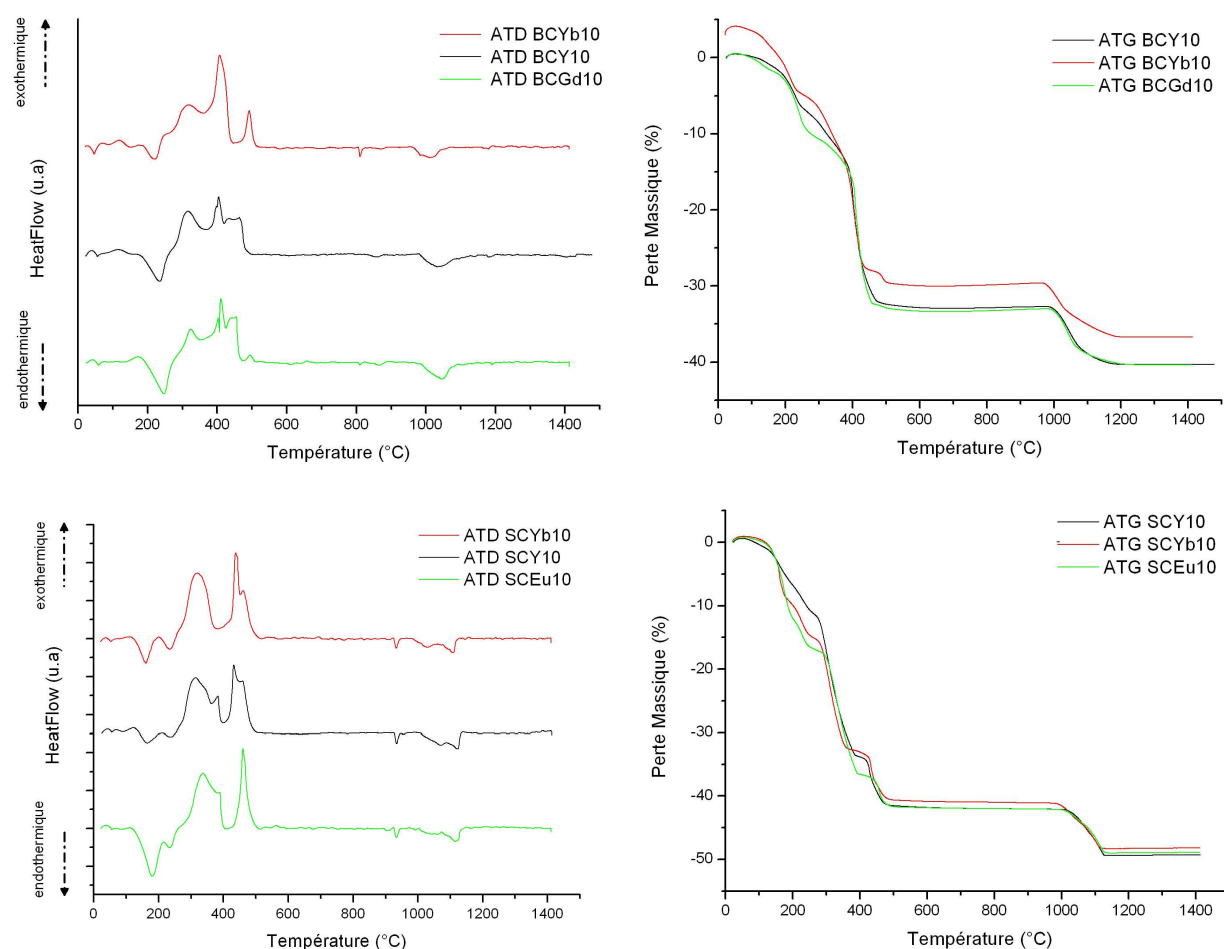


**Fig. IV.5** – Oxalates Mixtes de BCY10 (a) et de SCY10 (b)

Les grains formant ces deux coprécipités se présentent sous forme de plaquettes, de taille proche de 5µm pour la poudre au baryum, et de 10µm pour la poudre au strontium. Cette morphologie particulière des grains d'oxalates mixtes souligne l'anisotropie de la croissance du précipité.

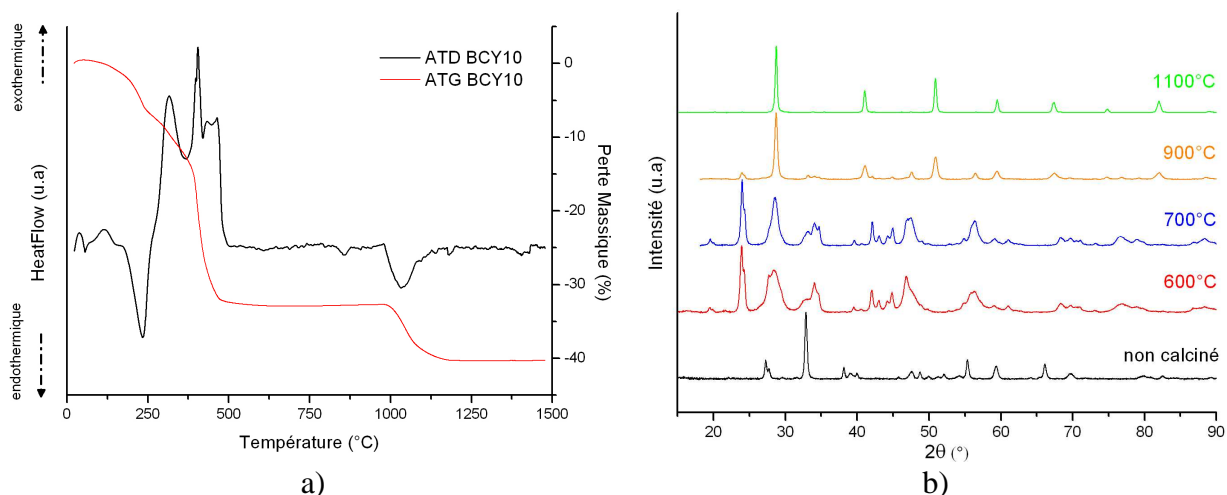
## IV.2.2 Température de calcination

Ces précurseurs oxaliques doivent ensuite subir un traitement thermique pour que la phase  $AB_{1-x}X_xO_{3-\alpha}$  puisse apparaître. Des analyses A.T.D/A.T.G et D.R.X sont donc menées afin de déterminer la température de calcination minimale nécessaire à l'apparition des phases pérovskites. Elles permettent également de comprendre les étapes réactives successives qui se déroulent lors du traitement thermique. Les A.T.D/A.T.G des oxalates mixtes préparés dans les conditions permettant l'obtention des phases  $BaCe_{0.9}X_{0.1}O_{3-\alpha}$  et  $SrCe_{0.9}X_{0.1}O_{3-\alpha}$  sont représentées sur la **Fig. IV.6**).



**Fig. IV.6** – A.T.D / A.T.G des  $ACe_{0.9}X_{0.1}O_{3-\alpha}$  (avec  $A=Ba$  et  $Sr$  et  $X = Y, Yb$  et  $Gd$ )

On peut remarquer que les différentes réactions qui se produisent, ainsi que les pertes massiques les accompagnant éventuellement, lors d'une montée en température, ne dépendent pas de la nature du cation utilisé. Des analyses A.T.D/A.T.G complémentaires montrent que ces réactions sont très légèrement dépendantes du taux de substitution. On peut ainsi observer un faible décalage, vers les hautes températures, de certaines réactions, avec l'augmentation du taux de substitution. Par conséquent, pour comprendre les différentes réactions qui se déroulent durant la calcination, on peut s'intéresser simplement aux cas particuliers des oxalates conduisant à l'obtention du BCY10 et du SCY10, par exemple, pour pouvoir ensuite généraliser les informations recueillies aux autres oxalates mixtes synthétisés. Les études A.T.D/A.T.G couplées à celles de D.R.X permettent ainsi de suivre les produits qui apparaissent et / ou disparaissent durant le traitement thermique. Le suivi D.R.X en direct et en température n'étant pas possible, les échantillons de précurseurs oxaliques sont alors montés à différentes températures pendant 1min, refroidis rapidement et enfin caractérisés par diffraction. Les résultats obtenus sur des oxalates mixtes Ba-Ce-Y sont consignés sur la **Fig. IV.7**).



**Fig. IV.7 – A.T.D / A.T.G et D.R.X de  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$**

D'après ces résultats, on peut estimer que le traitement de calcination se divise en quatre étapes, qui se déroulent dans l'ordre suivant lorsque la température de calcination augmente :

- Evaporation de l'eau

Cette étape correspond aux pics endothermiques situés à une température inférieure à 250°C, l'échantillon enregistrant également une perte massique de 5%.

- Décomposition des différents produits carbonés

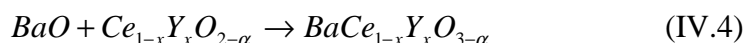
Cette seconde étape correspond aux pics exothermiques situés entre 250°C et 500°C qui illustrent la dégradation des molécules d'oxalates avec le départ de CO et de CO<sub>2</sub>. Ainsi, on peut constater la perte massique la plus importante observée lors de la montée en température, l'échantillon à 500°C ayant, en effet, perdu 32% de sa masse initiale. Les D.R.X effectuées sur la poudre calcinée à 600°C montrent, quant à elles, la présence de BaCO<sub>3</sub> et le début de l'oxydation de Ce<sup>3+</sup> en Ce<sup>4+</sup> à travers la formation de Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-α</sub>.

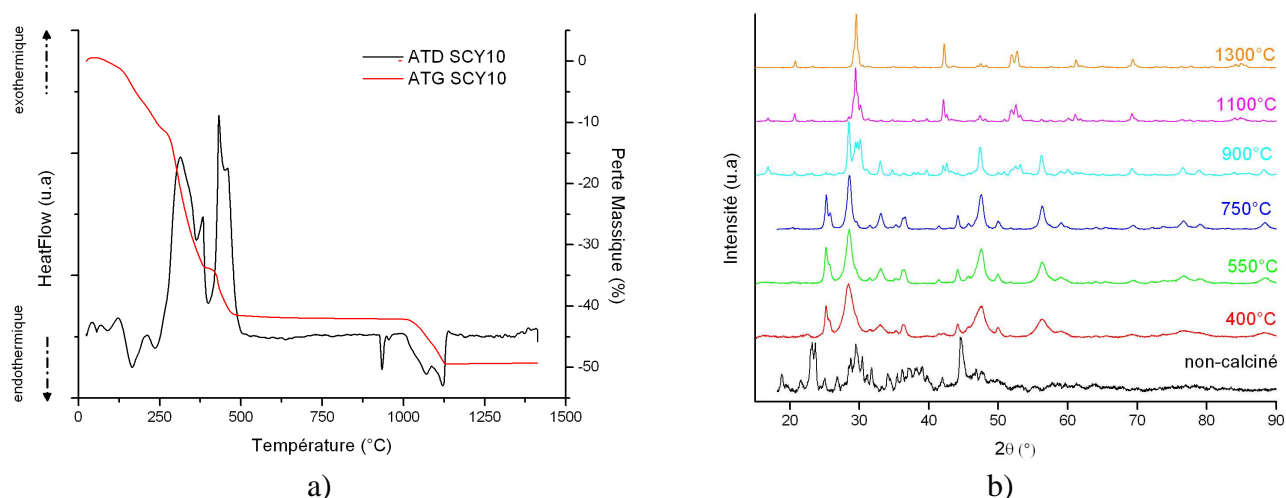
- Etape intermédiaire

Il semble qu'une réaction endothermique limitée, et dont la nature exacte n'a pas pu être déterminée, se déroule à 790°C, sans être accompagnée d'une perte massique détectable. La comparaison des D.R.X à 700°C et 900°C montre le début de l'apparition de la phase BaCe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub> et la diminution de la présence de BaCO<sub>3</sub> et de Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-α</sub>.

- Formation de la phase pérovskite

La dernière étape se déroule aux alentours de 1000°C avec une réaction endothermique entraînant une perte de masse finale de 40% par rapport à la masse initiale de la poudre. Cette perte massique est due au départ de CO<sub>2</sub> consécutif à la décomposition du BaCO<sub>3</sub> suivant la réaction (IV.3). Le BaO formé, indétectable sur les D.R.X à 900°C et 1100°C, doit vraisemblablement réagir immédiatement avec la cériine yttrée présente dans le milieu pour conduire à la phase pérovskite suivant la réaction (IV.4).





**Fig. IV.8** – A.T.D / A.T.G et D.R.X de  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$

Dans le cas des oxalates Sr-Ce-Y, les réactions qui se déroulent durant la calcination sont:

- Evaporation de l'eau

Cette étape correspond aux deux pics endothermiques situés dans une gamme de températures allant de 150°C à 250°C. Ces réactions sont responsables d'une perte massique de l'échantillon de l'ordre de 10%.

- Décomposition des différents produits carbonés

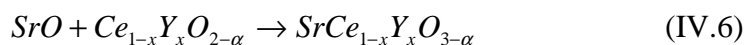
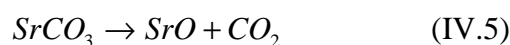
De la même manière que pour BCY10, on enregistre des pics exothermiques importants dans l'intervalle de températures compris entre 250°C et 500°C qui correspondent à la dégradation des molécules d'oxalates accompagnée d'un départ de CO et CO<sub>2</sub>. La perte massique, à la fin de cette étape, est de 42%. Dès 400°C, les phases présentes au sein de la poudre sont  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\alpha}$  et SrCO<sub>3</sub>.

- Etape intermédiaire

On peut constater qu'une réaction intermédiaire similaire, mais plus marquée et à plus haute température que celle enregistrée pour l'échantillon de BCY10, se déroule également pour le SCY10 vers 950°C. Celle-ci ne s'accompagne également pas d'une perte massique notable. Les D.R.X à 900°C et 1000°C se différencient éventuellement, avec la présence infime, pour le premier, d'une phase qui semble correspondre à Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>, la pérovskite  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$  étant déjà cristallisée pour ces deux températures.

- Formation de la pérovskite désirée

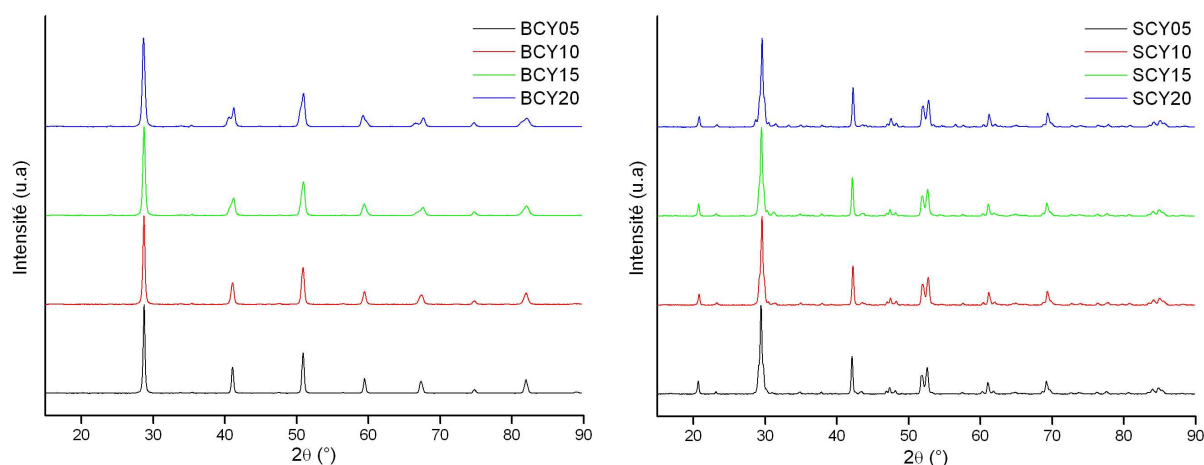
La formation de la pérovskite a lieu vers 1125°C, avec une réaction endothermique entraînant une perte massique finale de 50% par rapport à la masse initiale de la poudre. Les réactions qui se déroulent doivent être probablement analogues à celles relatives à l'échantillon de BCY10 [voir réactions (IV.5) et (IV.6)]. La perte de masse correspond sans doute au départ de CO<sub>2</sub> durant la dégradation de SrCO<sub>3</sub> en SrO.



Le pic correspondant à la réaction intermédiaire endothermique est présent sur les A.T.D de toutes les pérovskites synthétisées :  $\text{BaCe}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  et  $\text{SrCe}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ . Par conséquent, il est légitime de penser que cette transformation fait intervenir la cérine dopée qui est le seul composé commun à tous les échantillons évalués en A.T.D à ces températures. Cependant, sur l'A.T.D de l'oxalate de baryum, présentée sur la **Fig. IV.3**), on distingue une réaction vers  $800^\circ\text{C}$  qui pourrait également correspondre à celle enregistrée pour les oxalates « mixtes », et contredire ainsi la première affirmation. Aussi, devant les faibles différences entre les D.R.X, avant et après cette température, on peut également émettre l'hypothèse que cette réaction est due à un changement de structure cristalline du  $\text{BaO}$  ou du  $\text{BaCO}_3$ , transformation allotropique sans perte de masse.

### IV.2.3 Caractérisation de la phase finale

D'après ce qui précède, on peut conclure que les pérovskites de type  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$  et  $\text{SrCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$  sont obtenues pour une température de calcination proche respectivement de  $1100^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ . Les D.R.X des  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  et  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  synthétisés ainsi durant 1h, présentées sur la **Fig.IV.9**), permettent de vérifier ce résultat.



**Fig. IV.9** – D.R.X après calcination des pérovskites  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  et  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  (avec  $0.05 \leq x \leq 0.2$ )

Les D.R.X des  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  sont quasiment identiques. Cependant, un examen attentif de celles-ci indique que l'augmentation du taux de substitution provoque un léger décalage des pics vers les grands angles, et révèle la présence, au sein de la poudre finale, d'une phase parasite qui, selon la littérature [83], pourrait correspondre à  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ .

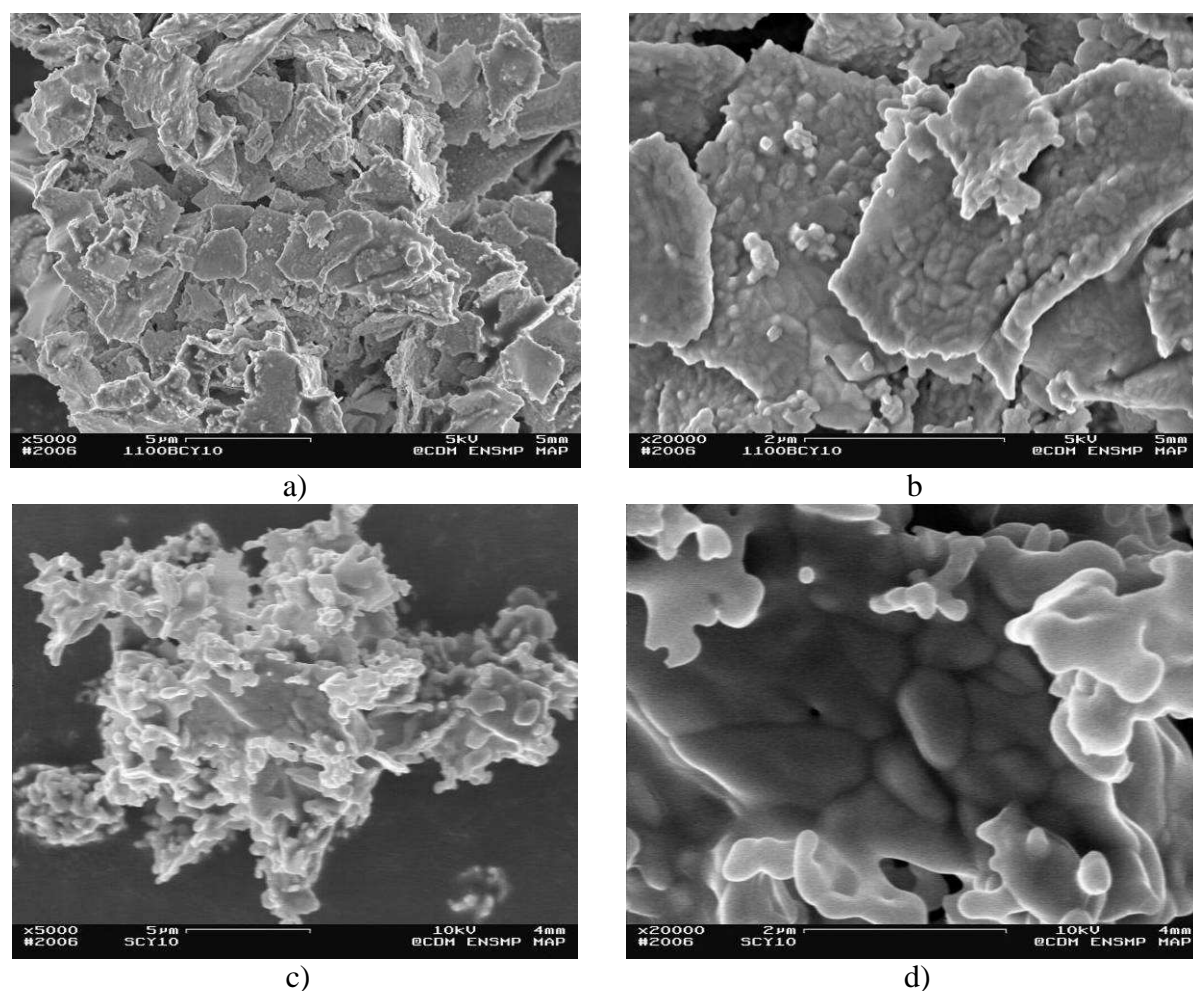
Contrairement aux  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\alpha}$  et  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\alpha}$ , l'augmentation du taux de substitution du dopant dans les  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  est à l'origine d'un élargissement de pics, voire de leur dédoublement pour BCY20 et à un degré moindre pour BCY15. La majorité des études [64] [84] concernant ce matériau n'indiquent pourtant pas un tel diffractogramme et ne mentionnent notamment pas ce dédoublement de pics. La synthèse du BCY20 pourrait donc s'accompagner de la formation d'une phase parasite. L'identification avec les fiches JCPDS disponibles ne permet pas non plus d'en déterminer la nature.

L'étude menée par Giannici *et al* [85], par diffraction et absorption par rayons X, permet d'apporter des explications sur l'origine du diffractogramme du  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ . En effet, il remarque qu'un dédoublement des pics peut apparaître avec des échantillons qui sont



légèrement hydratés. Ce phénomène est d'autant plus visible que le taux de substitution en yttrium est important. De plus, ses résultats montrent également que la limite du taux de substitution pour l'yttrium pour les cérates de baryum se situe aux alentours de 17%. Cette limite de solubilité engendre nécessairement un excès d'yttrium et de baryum. Ces deux éléments doivent, probablement, se présenter respectivement sous forme oxyde  $Y_2O_3$ , et de  $BaO$ , voire éventuellement de  $BaCO_3$ . La D.R.X du BCY20 ne permet de détecter aucune de ces trois phases, dont la signature pourrait donc se dissimuler dans l'épaulement des pics observés. Cependant, les diverses études, parues dans la littérature concernant ce matériau [84], contredisent les résultats de Giannici *et al* [85], et ne mentionnent pas cette limite de solubilité de 17% et avancent la synthèse du BCY20 pur. Ne pouvant pas trancher en faveur d'une de ces conclusions, on appellera abusivement BCY20 la poudre obtenue à partir du mélange de sels de nitrate précurseur de  $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\alpha}$  sans pour autant être certain de sa pureté.

Les observations M.E.B effectuées sur le BCY10 et le SCY10, après calcination, sont représentées sur la **Fig. IV.10**).

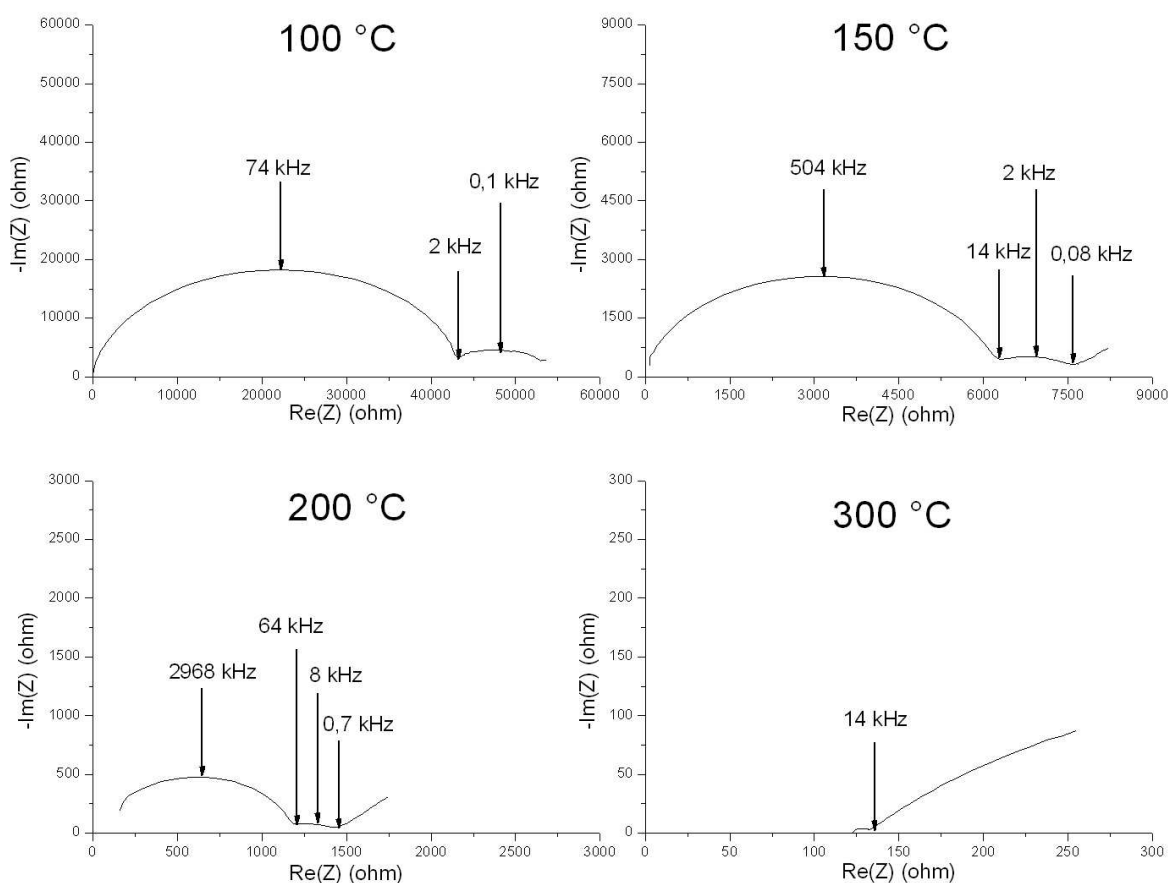


**Fig. IV.10** – Morphologie des poudres  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$  (a et b) et  $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$  (c et d) après calcination

Dans le cas du BCY10, la poudre se présente sous la forme de cristallites, avec une taille inférieure à 500nm, qui, à la suite de ce traitement thermique, commencent à fritter formant alors des plaquettes de 5µm. Le SCY10, calciné à 1200°C, se présente également sous la forme de plaquettes mais avec des cristallites de dimensions plus importantes, de l'ordre du micron. Ainsi, en comparant les **Fig. IV.5)** et **Fig. IV.10)**, on retrouve une certaine dépendance entre la morphologie des grains d'oxalates « mixtes », obtenue après coprécipitation, et ceux correspondant à la pérovskite après calcination. Ainsi, il apparaît que les paramètres de synthèse influençant la morphologie des précurseurs oxaliques jouent également un rôle prépondérant sur celle des grains de la céramique obtenue après traitement thermique.

### IV.3 Performances électriques

Les différents matériaux synthétisés sont caractérisés par spectroscopie d'impédance afin de les classer suivant leurs propriétés électriques, et de déterminer ainsi le plus approprié comme matériau pour l'étage de filtration du système. Les échantillons sont donc " testés " sous un flux de H<sub>2</sub>/Ar humidifié. Le débit gazeux imposé est de 1L/min. Les spectres d'impédance du BCY20 à 100°C, 150°C, 200°C et 300°C sont donnés dans la **Fig. IV.11)**.



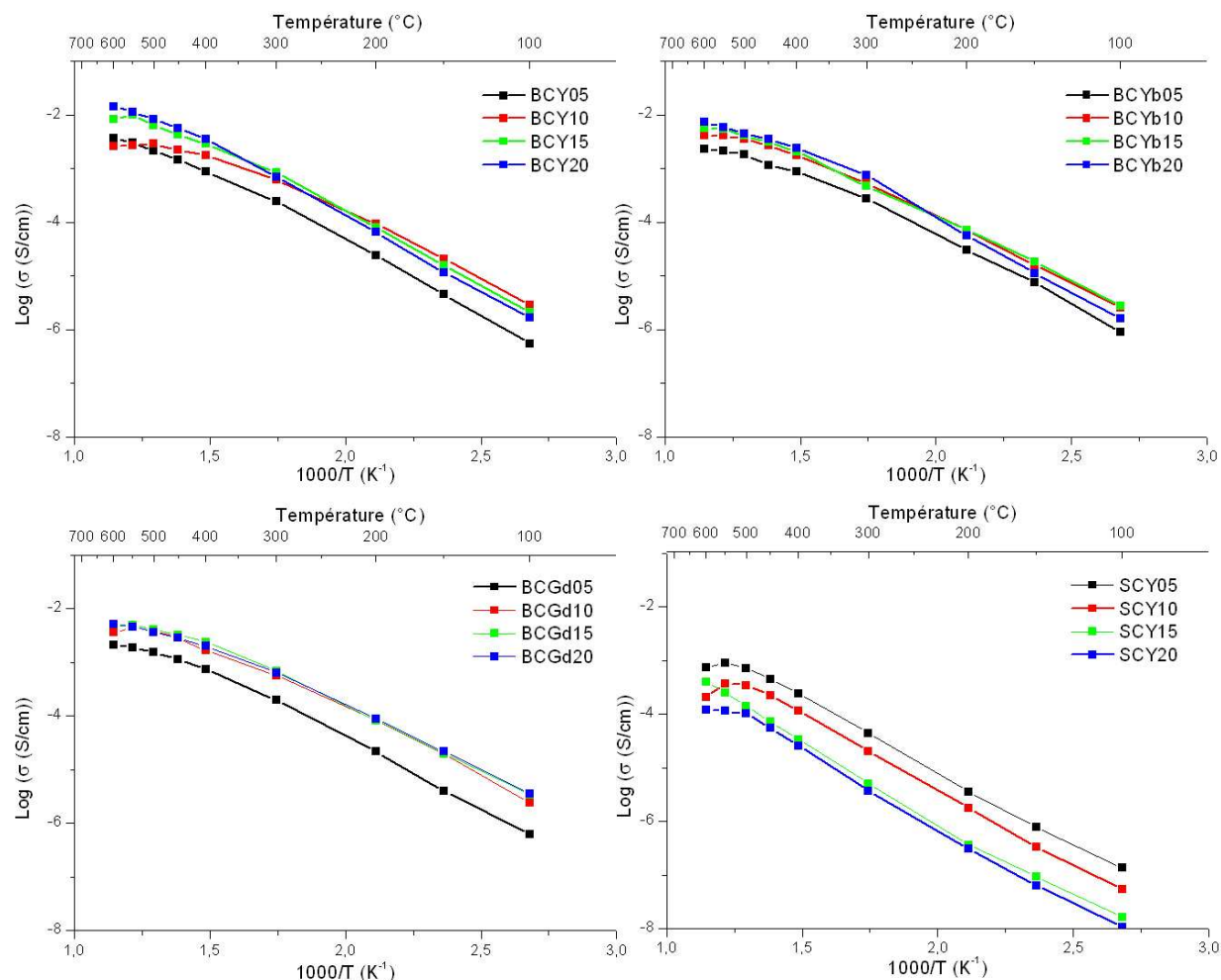
**Fig. IV.11 – Spectres d'impédance du BCY20 à différentes températures**



Comme indiqué précédemment, les spectres obtenus avec cette technique de caractérisation sont constitués théoriquement de trois demi-cercles. Le premier, établi aux hautes fréquences, représente les phénomènes qui se déroulent dans les grains, tandis que le second, enregistré aux moyennes fréquences, est caractéristique de ceux qui sont actifs aux joints de grains. Le dernier demi-cercle aux basses fréquences, correspondant aux phénomènes d'électrodes, n'est généralement pas discernable dans sa totalité. Il est à noter que les fréquences répertoriées, aux sommets et à la jonction des demi-cercles sur ces figures, correspondent respectivement aux fréquences propres de chaque contribution et aux fréquences de transition des différentes contributions électriques. On remarque que la montée en température ampute les spectres de leur partie correspondant aux hautes fréquences, rendant difficile la déconvolution des contributions électriques au-delà de 300°C. En effet, lorsqu'on augmente la température, la résistance de chaque contribution microstructurale diminue, par conséquent, les pulsations et les fréquences caractéristiques augmentent (cf relations (II.2) et (II.3)). Ces dernières sortent alors de la plage de fréquence balayée par le spectroscope d'impédance (5Hz - 13MHz) et ne sont donc plus visibles sur les plans de Nyquist obtenus par cette caractérisation. Ainsi, afin de résoudre ce problème, des échantillons avec une épaisseur plus importante et une surface réduite sont préparés. Ce changement de géométrie d'échantillon est mis en œuvre afin d'augmenter sa résistance (on sait, d'après le chapitre II, que  $R = \frac{\rho}{\sigma * S}$ ) et limiter la disparition progressive du signal.

Cependant, malgré cette géométrie modifiée, les spectres obtenus ne permettent pas non plus d'observer le premier demi-cercle à des températures supérieures à 300°C.

Les courbes d'Arrhenius, représentant les logarithmes décimaux de la conductivité en fonction de la température pour les matériaux de type  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$  et  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ , sont exposées sur la Fig. IV.12).



**Fig. IV.12** – courbes d'Arrhenius des  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$  et  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  (avec  $X=Y, \text{Yb}, \text{Gd}$  et  $0.05 \leq x \leq 0.2$ )

Ces courbes montrent que les matériaux de la famille des  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ , qui sont ceux, parmi les  $\text{SrCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$  synthétisés, les plus performants électriquement, présentent des conductivités un ordre de grandeur inférieur à celles correspondant aux  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$ . Il est donc clair que la membrane de filtration sera élaborée à partir d'un matériau de cette dernière famille.

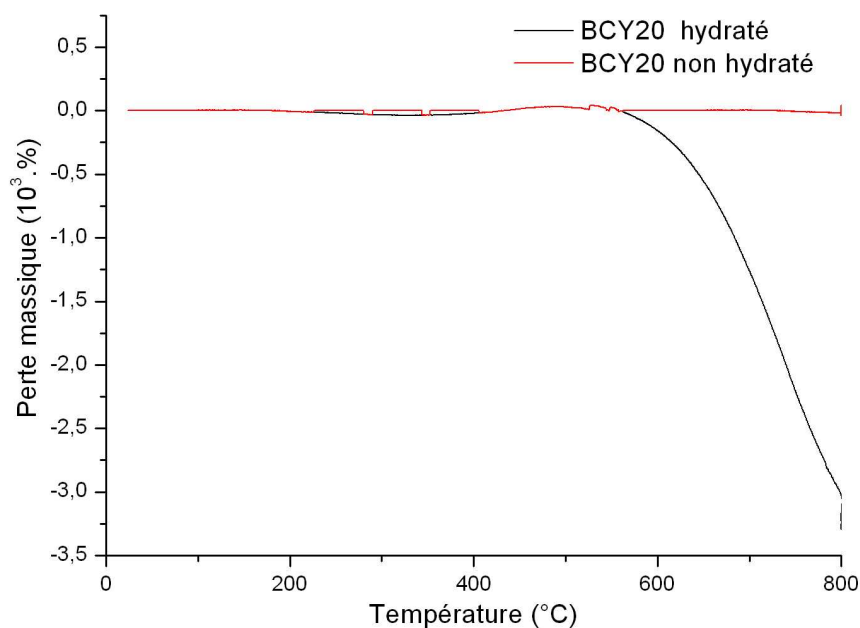
D'une manière générale, pour les matériaux de type  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$ , il apparaît, qu'indépendamment de la nature du substituant, les échantillons préparés avec une substitution de 5% et 10% présentent une conductivité électrique sensiblement plus faible que ceux affichant un taux de 15% et 20%. On peut souligner que les performances électriques pour ces derniers sont quasiment identiques hormis une légère chute de conductivité plus précoce à haute température pour les matériaux substitués à 15%. Ces résultats soulignent donc, s'il était besoin, l'importance de la concentration en lacunes dans la structure, qui conditionne les performances électriques.

Avant d'établir précisément les paramètres de substitution (nature et taux) pour le  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$  destiné à la membrane de séparation, il convient d'étudier plus précisément l'allure générale des courbes de conductivité lui correspondant. En effet, avec cette famille de pérovskites, on peut noter deux particularités :

- indépendamment de la nature du  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$  étudié, une chute brutale de la conductivité apparaît aux alentours de  $600^\circ\text{C}$  ;
- il y a un changement de coefficient directeur de la droite d'Arrhenius, représentant le logarithme de la conductivité en fonction de la température, apparaissant vers  $300^\circ\text{C}$ .

### IV.3.1 Chute de la conductivité

Afin d'établir les raisons expliquant ce phénomène, une étude A.T.G comparative entre deux échantillons de BCY20 frittés à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 48h est effectuée. L'un des deux subit alors un traitement d'hydratation à  $250^\circ\text{C}$  pendant 5h. L'évolution de la perte massique de ces échantillons au cours d'une montée ultérieure en température est représentée sur la **Fig. IV.13**.



**Fig. IV.13** – A.T.G de BCY20 non hydraté et hydraté

Ces courbes montrent que, pour une température inférieure à  $600^\circ\text{C}$ , la masse des deux échantillons ne varie pas. En revanche, au-delà, on observe une perte massique pour l'échantillon hydraté, qui n'apparaît pas pour le second. Ce phénomène correspond nécessairement à la déshydratation du matériau, phénomène mentionné au chapitre I). Cette perte d'eau intervient vers  $600^\circ\text{C}$  pour les matériaux de la famille des  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$ , qui ne présentent donc plus de propriété de conduction protonique au-delà de  $600^\circ\text{C}$  ; une membrane de filtration réalisée dans ce matériau serait inopérante à cette température. Il est à noter que des articles [40] [42] [86] mentionnent des performances de conduction protonique pour les  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$  pour des températures allant jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ . Néanmoins, au vu de ce qui précède, il semble plus vraisemblable que ces mesures correspondent davantage à de la conduction ionique, voire éventuellement électronique.

### IV.3.2 Changement de coefficient directeur

La seconde particularité de ces courbes réside dans un changement de coefficient directeur des droites d'Arrhenius. En traçant la régression linéaire correspondant aux points à 100°C, 150°C et 200°C et celle pour 600°C, 550°C et 500°C, on peut obtenir une estimation de cette température de transition, notée  $T_{trans}$ , où ce changement se produit. Le tableau IV.3 rassemble cette information pour chaque pérovskite de type  $BaCe_{1-x}X_xO_{3-\alpha}$ .

Echantillon	Taux de substitution (%)	Température de transition (°C)
$BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\alpha}$	5	353
	10	300
	15	408
	20	420
$BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$	5	380
	10	367
	15	320
	20	374
$BaCe_{1-x}Yb_xO_{3-\alpha}$	5	399
	10	321
	15	383
	20	370

**Tab. IV.2** – Température de transition pour les  $BaCe_{1-x}X_xO_{3-\alpha}$

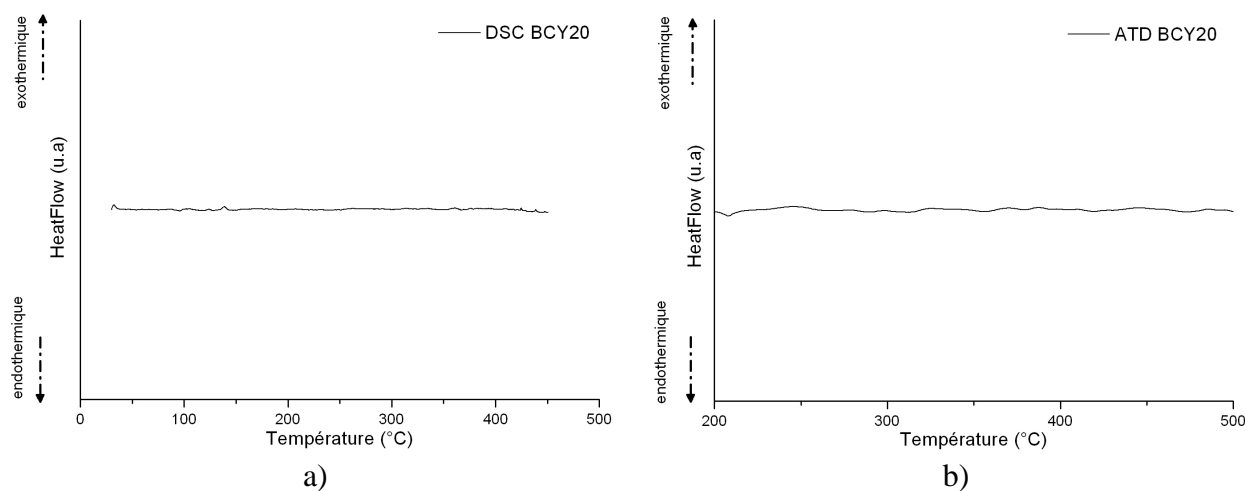
D'après ces résultats,  $T_{trans}$ , située dans une gamme allant de 300°C à 420°C, ne semble pas montrer de corrélation vis-à-vis du taux de substitution ni de la nature du substituant. Les énergies d'activation de chaque échantillon de la famille des  $BaCe_{1-x}X_xO_{3-\alpha}$ , avant et après ce changement de pente, sont rassemblées dans le tableau IV.3.

Echantillon	Taux de substitution	Energie d'activation (kJ / mol)	
		Avant $T_{trans}$	Après $T_{trans}$
$BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\alpha}$	5	24,1	12,7
	10	22	9,3
	15	23,2	18,2
	20	23,3	13,6
$BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$	5	22,4	8,1
	10	22,7	9,8
	15	20,4	9,2
	20	20,3	8,1
$BaCe_{1-x}Yb_xO_{3-\alpha}$	5	22,4	6
	10	22,7	9,1
	15	20,4	2,1
	20	20,3	11,7

**Tab. IV.3** – Energies d'activation avant et après  $T_{trans}$  pour les  $BaCe_{1-x}X_xO_{3-\alpha}$

A basse température, les énergies d'activation des  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$  sont très proches, avec un écart relatif moyen de 5%, prouvant ainsi que le taux et la nature du substituant n'influent pas sur l'énergie nécessaire pour activer la conduction protonique. A partir des différentes températures de transition, données dans le tableau IV.5, ces énergies d'activation sont divisées par un coefficient deux, voire trois pour certaines pérovskites. Il semble que cette deuxième valeur soit sensible à la nature du substituant, avec dans l'ordre croissant des énergies d'activation  $E(\text{Yb}) < E(\text{Gd}) < E(\text{Y})$ .

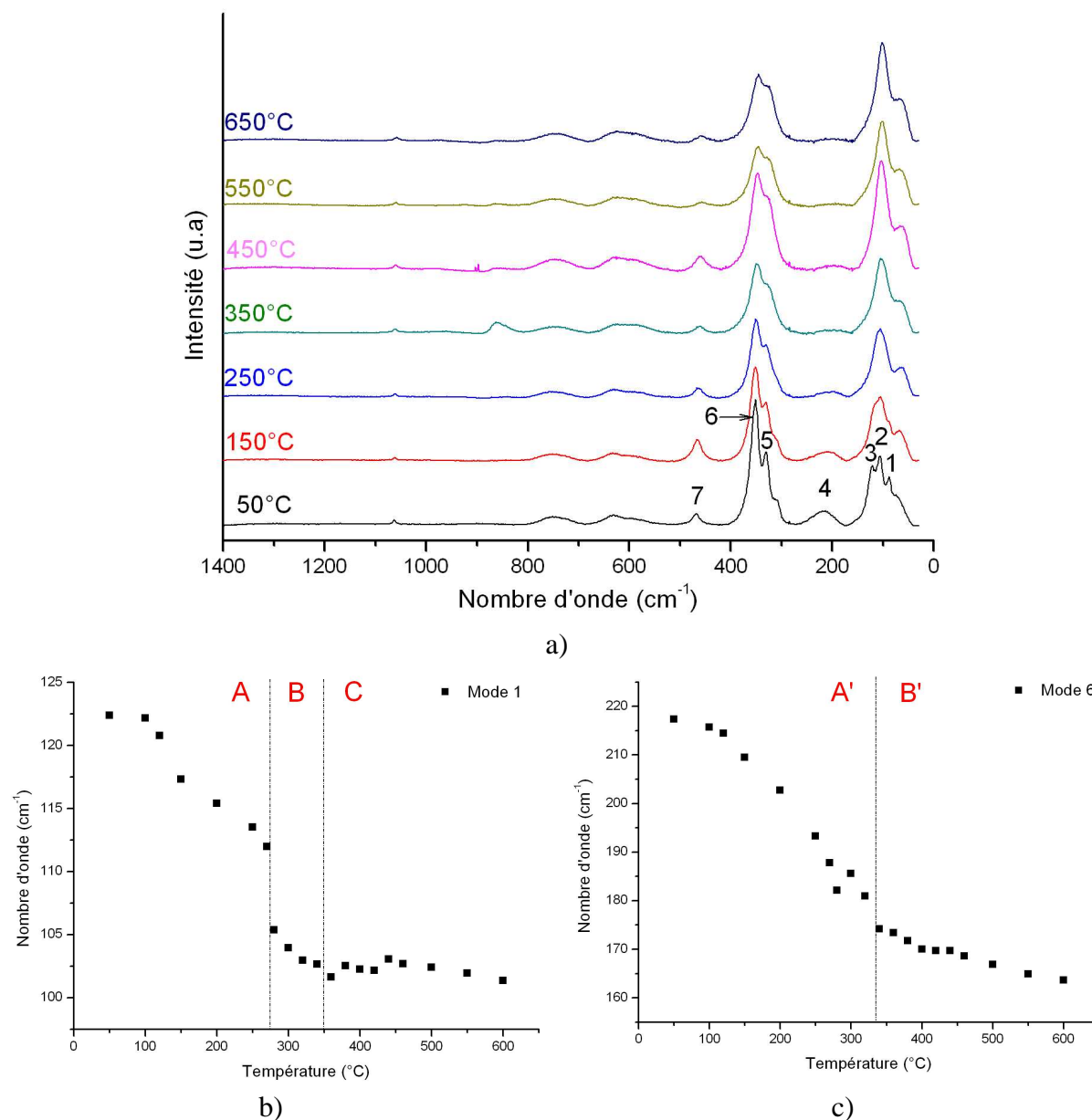
Pour tenter d'expliquer ce phénomène, on peut émettre les hypothèses que ce changement de coefficient directeur peut trouver son origine dans un changement dans la nature de la conductivité, par exemple une évolution d'une conduction protonique vers une conduction ionique avec une montée en température. On peut également supposer un changement de structure cristalline avec la température, responsable d'une différence dans l'énergie nécessaire au mouvement des protons au sein de la structure cristalline. Afin de déterminer les raisons d'un tel comportement, on a étudié le comportement sous air d'échantillons de BCY20 frittés à 1500°C pendant 48h par D.S.C et par A.T.D/A.T.G (**Fig. IV.14**)).



**Fig. IV.14** – D.S.C a) et A.T.D b) de BCY20

Lors de leurs enregistrements respectifs, ni l'une ni l'autre de ces expériences ne montre d'irrégularité pouvant expliquer le changement de pente de la courbe de conductivité. Ces résultats peuvent avoir deux explications : soit les techniques employées ont atteint leur limite de détection, soit le phénomène responsable de cette discontinuité de conductivité n'est ni endo ni exothermique.

Ces essais n'étant pas concluants, une approche fine en température des modes de vibrations de BCY05 et BCY10 par spectroscopie Raman est engagée. L'idée est ici de détecter toute discontinuité résonnante, non attribuable à une transformation allotropique, et pouvant affecter l'énergie d'activation du mécanisme de conduction protonique dans la gamme de température de la rupture de pente. Le graphique de la **Fig. IV.15.a)** présente les spectres Raman du BCY05 enregistrés à différentes températures. La courbe de la **Fig. IV.15.b)** et celle de la **Fig. IV.15.c)** illustrent respectivement l'évolution des modes 1 et celle du mode 4 du BCY05.



**Fig. IV.15** – Etude du comportement en température du BCY05 par spectroscopie Raman

Les pics, présents sur ces spectres, peuvent être identifiés à partir des travaux de Genet *et al* [87] et de Charrier-Cougoulic *et al* [88]. Ainsi, les modes 1 à 3, situés aux alentours de 150cm<sup>-1</sup>, correspondent aux vibrations des liaisons Ba-O et à la rotation des liaisons O-Ba-O. Le mode 5, à 330cm<sup>-1</sup>, est significatif des elongations de la liaison Ba-O et de la rotation des liaisons O-Ce-O ; le 6, observé à 350cm<sup>-1</sup>, correspond à la vibration des liaisons Ce-O. Enfin, le mode 7, à 480cm<sup>-1</sup>, est représentatif de l'elongation de la liaison Ce-Y.

L'évolution du mode 1, en fonction de la température, montre une première cassure aux alentours de 275°C et qui ne correspond à aucun phénomène visible au cours des mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance. A partir de 340°C, le nombre d'onde du mode 1 cesse de diminuer pour devenir stable à 102cm<sup>-1</sup>, ce comportement pourrait avoir comme origine le même phénomène responsable de la cassure de la droite d'Arrhenius. De plus, l'évolution du mode 6 montre également une discontinuité vers 340°C. Cette température est très proche de celle estimée sur les courbes d'Arrhenius et qui, dans le cas de

cet échantillon, se situe à 353°C, soit une erreur relative très modeste de l'ordre de 3%. Il semble donc que la montée en température provoque une altération notable des interactions atomiques présentes dans les matériaux de la famille des  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$ , pouvant être à l'origine de la modification des propriétés électriques. Le tableau IV.4 compare les températures de transition calculées à partir des lois d'Arrhenius pour le BCY05 et BCY10 avec celles correspondant aux discontinuités du nombre d'onde du mode 4 déterminées par spectroscopie Raman.

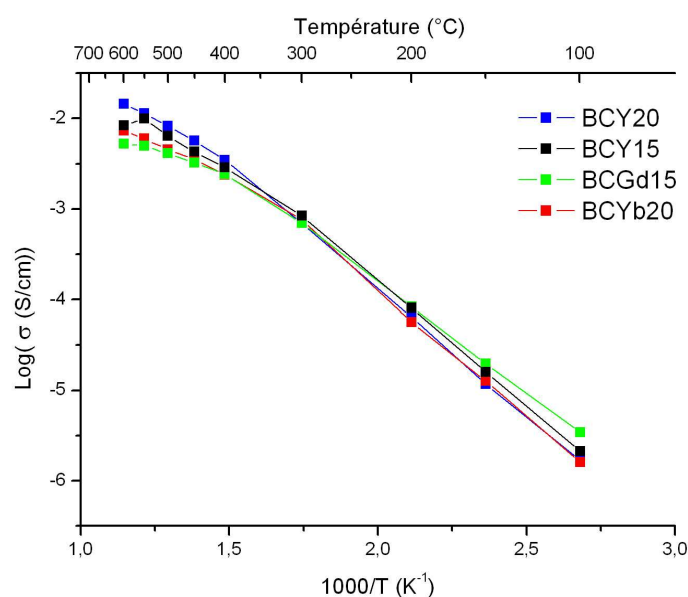
	5%	10%
$T_{\text{trans}}$ (°C) Spectroscopie Impédance	353	300
$T_{\text{trans}}$ (°C) Spectroscopie Raman	340	300

**Tab. IV.4** – Comparaison des  $T_{\text{trans}}$  déterminées par spectroscopie d'impédance et de Raman

L'étude de Charrier-Cougoulic *et al* [88], concernant l'évolution du spectre Raman du  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  en fonction de la température, explique les discontinuités observées de certains modes par un changement de structure cristalline de la pérovskite au cours du chauffage. Ainsi, les auteurs suggèrent que les atomes Ba et O, avec la montée en température, se rapprochent d'une position permettant à la pérovskite de passer d'une structure orthorhombique à une structure cubique. Cette dernière provoquerait la diminution de l'énergie d'activation de la conduction électrique observée sur les droites d'Arrhenius. On peut raisonnablement penser que la nature du substituant influence la température de transition, comme pour d'autres pérovskites au baryum telles que  $\text{BaTiO}_3$ , ainsi que la valeur de l'énergie d'activation mesurée après celle-ci. Actuellement, toutes nos analyses ne nous permettent pas de disposer d'informations vérifiant cette hypothèse, ni d'établir la caractéristique physico-chimique du cation substituant qui détermine cette deuxième valeur d'énergie d'activation.

### IV.3.3 Classement des pérovskites synthétisées

Après avoir étudié l'allure générale des courbes de conductivité des matériaux  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$ , il est possible de classer ces différentes pérovskites suivant leurs performances électriques comme représenté sur la **Fig. IV.16**.



**Fig. IV.16** – Classement des pérovskites selon leurs propriétés électriques



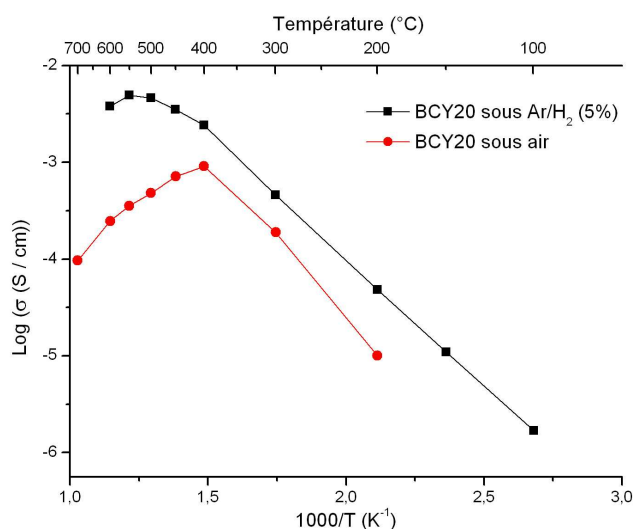
D'après ces résultats, la pérovskite qui apparaît la plus adaptée pour l'application envisagée, plus précisément celle qui présente la meilleure conduction électrique dans une gamme de température allant de 400°C à 600°C, sous atmosphère hydrogénée, est le  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ . Sa conductivité électrique en fonction de la température est résumée dans le tableau IV.5.

Température (°C)	400	450	500	550	600
Conductivité (mS/cm)	3.47	5.65	8.21	11.3	14.3

**Tab. IV.5** – Conductivité électrique du BCY20

### IV.3.4 Conductivité sous air

Le BCY20 étant le matériau qui présente le taux de substitution le plus élevé, il constitue, par conséquent, la pérovskite synthétisée qui dispose de la concentration en lacunes la plus importante. Or, ce dernier aspect peut s'avérer problématique dans la mesure où il peut être responsable de l'apparition de conduction anionique dans certains cas. Il est donc primordial de vérifier que la conductivité mesurée précédemment n'est pas le résultat majoritairement du transport des ions  $\text{O}^{2-}$ , auquel cas le matériau ne présenterait aucun intérêt comme membrane séparatrice d'hydrogène. Une caractérisation en spectroscopie d'impédance est donc réalisée sous air statique, c'est à dire contenant 21% d' $\text{O}_2$  et à un taux d'humidité propre à la salle de manipulation ; on en tire la courbe de conduction en fonction de la température présentée sur la **Fig. IV.17**), que l'on compare au comportement établi pour le BCY20 sous  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  (5%).



**Fig. IV.17** – Comparaison des performances électriques du BCY20 en fonction de l'atmosphère

Il est à noter, en premier lieu que les mesures d'impédance effectuées à 100°C et 150°C n'ont pas permis d'obtenir des spectres d'impédance interprétables. L'évolution de la conductivité en température du BCY20 placé sous air peut être divisée en trois parties : avant 300°C, 300°C-400°C et après 400°C. Dans la première partie, il est difficile de déterminer les phénomènes électriques qui peuvent éventuellement se dérouler. Il est fort probable que ce matériau se conduit d'ailleurs comme un isolant électrique dans cette gamme de température. Pour des températures comprises entre 300° et 400°C, la conductivité totale sous air est en

moyenne trois fois inférieure à celle mesurée en atmosphère  $H_2/H_2O$ . De plus, cette partie de la courbe est quasi-parallèle à celle enregistrée sous  $H_2/H_2O$ , signifiant que les énergies d'activation des deux mécanismes en action sous ces différentes atmosphères sont identiques. Par conséquent, les matériaux étant identiques, il est raisonnable de penser qu'à énergie d'activation équivalente, dans la même gamme de température, correspond le même mécanisme de conduction électrique. De plus, la conductivité maximale, sous air, est obtenue pour une température de 400°C et indique une valeur de 1mS/cm. Cette dernière est trop importante, à cette température, pour correspondre uniquement à de la conductivité anionique, suggérant un mécanisme de conduction associé aux protons. Au delà de 400°C, la conduction sous air diminue à cause, sans doute, d'un effet conjugué de deux phénomènes :

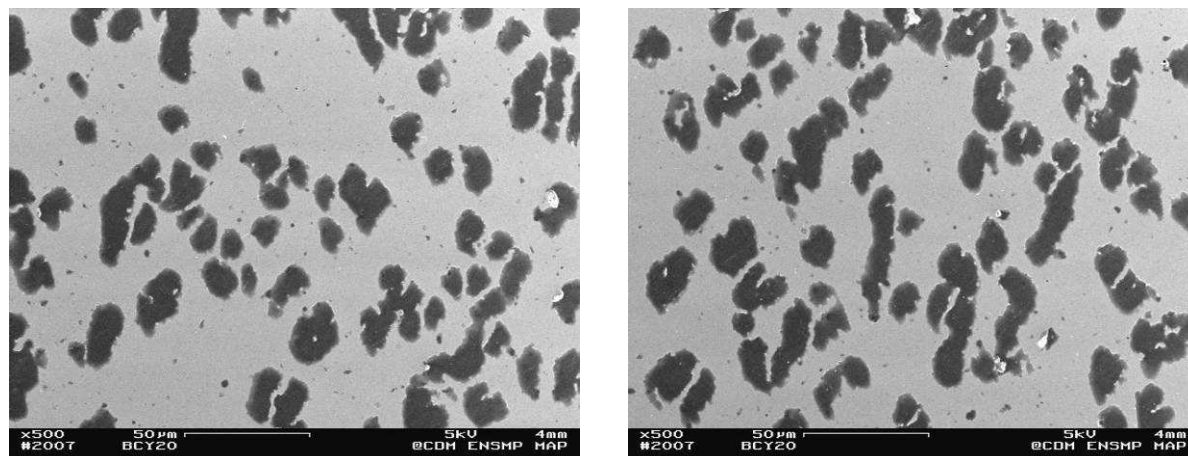
- La déshydratation qui commence à apparaître et qui ne permet plus l'incorporation des défauts protoniques au sein de la structure cristalline, inhibant ainsi la conduction protonique. Cette déshydratation est accélérée dans la mesure où l'atmosphère de travail n'est pas alimentée, en continu, en eau contrairement aux manipulations effectuées sous  $H_2/H_2O$ .
- Le changement de structure cristalline, avec la montée en température, mis en évidence dans le paragraphe IV.3.2 et qui est responsable de la diminution du coefficient directeur de la droite d'Arrhenius pour les matériaux de type  $BaCe_{1-x}X_xO_{3-\alpha}$ .

A 600°C, la différence de conductivité entre les deux atmosphères est d'un ordre de grandeur. Les conductivités mesurées, pour établir le classement des pérovskites, correspondent donc essentiellement à de la conductivité protonique, voire avec une contribution électronique éventuelle. Cette comparaison permet donc de confirmer que le BCY20 est, électriquement, le matériau le plus adaptée pour réaliser un système de séparation d'hydrogène. On peut remarquer, enfin, que la **Fig. IV.17**) ne permet pas de mettre en évidence la conduction ionique pure du BCY20 car notre banc de spectroscopie d'impédance n'autorise pas à effectuer des mesures pour des températures supérieures à 600°C.

### IV.3.5 Conclusion

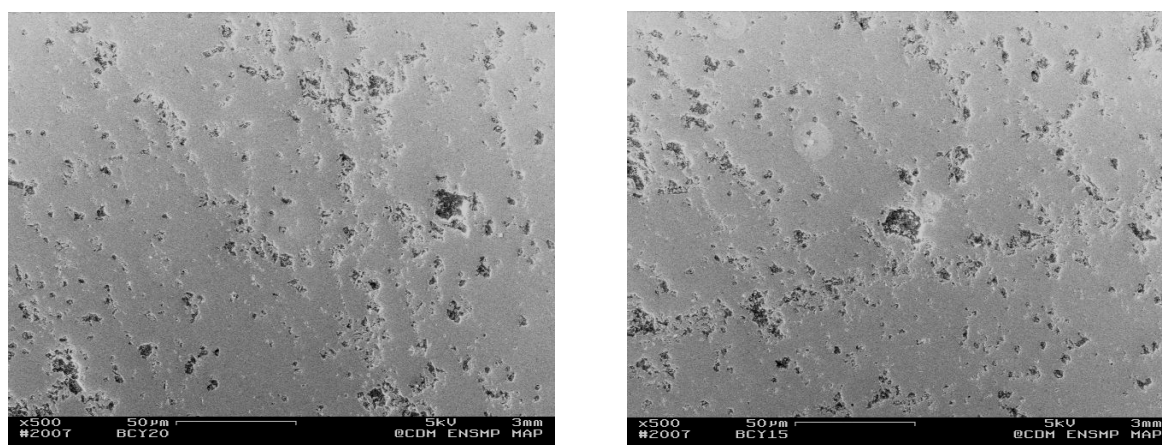
Si l'on s'en tient aux performances électriques, le BCY20 doit être le matériau choisi pour la réalisation de la membrane de séparation. Cependant, il est essentiel de prendre en compte l'aptitude au frittage : en effet, ce paramètre est primordial dans le choix du matériau car toute porosité ouverte post-frittage permettrait aux gaz issus du reformage, et pas seulement l'hydrogène, de passer la membrane de filtration. De plus, la densification maximale doit être obtenue dans une gamme de températures et pour des temps de traitement thermique moins importants que ceux utilisés pour les échantillons étudiés par spectroscopie d'impédance. En effet, ces conditions opératoires sont nécessaires dans l'optique de pouvoir effectuer un co-frittage avec la membrane de reformage, afin que cette dernière puisse conserver une porosité suffisamment importante pour un craquage efficace du méthane.

Un échantillon de  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ , identique à celui caractérisé par spectroscopie d'impédance, est enrobé dans la résine et observé en coupe polie au M.E.B sur la **Fig. IV.18**).



**Fig. IV.18** – Coupes polies de BCY20

L'analyse d'images de ces micrographies permet d'obtenir une estimation de la porosité présente au sein de l'échantillon. Dans le cas du  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ , elle est de l'ordre de 28%, valeur très proche du seuil de percolation pour des pores sphériques. Cette fraction volumique de pores est nettement trop forte, car elle implique une forte probabilité de présence de porosité ouverte au sein de la membrane. Ces considérations conduisent, dans un premier temps, à tenter d'optimiser les paramètres de synthèse par coprécipitation, afin d'améliorer la densification de ce matériau sans en altérer les propriétés électriques. Si cette optimisation ne conduit pas à une meilleure aptitude au frittage, on s'orientera vers la solution alternative du BCY15, qui est la pérovskite présentant la meilleure conductivité électrique après le BCY20 ; en effet, les micrographies obtenues sur un échantillon poli de BCY15, présentées sur la **Fig IV.19**), montrent que sa densification est nettement améliorée par rapport à BCY20 après un traitement thermique de frittage identique : la porosité finale est estimée à 5%.



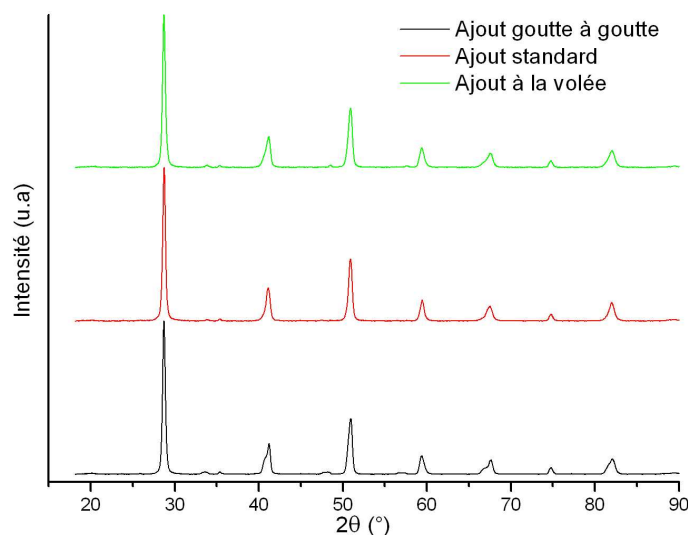
**Fig. IV.19** – Coupes polies de BCY15

## IV.4 Optimisation de la synthèse par coprécipitation

On vise ici à mettre en évidence l'impact de certains paramètres de synthèse sur la morphologie des précurseurs oxaliques en fin de réaction, ainsi que sur celle de la pérovskite obtenue après calcination. La compréhension de l'évolution des particules, au cours de cette méthode, est primordiale dans la mesure où elle conditionne la densification du matériau au cours du frittage, et donc la densité finale, qui influence aussi fortement les propriétés électriques. En effet, en diminuant la porosité résiduelle, on diminue la résistance électrique et, par conséquent, on augmente la conductivité électrique du matériau. Cette optimisation permet également de déterminer les gammes de conditions opératoires dans lesquelles le BCY20 est obtenu ainsi que leur influence sur la pureté du produit final. Ainsi, durant ces travaux, des manipulations modifiant la vitesse d'introduction de l'ajout durant la coprécipitation, l'ordre de celui-ci, la température de travail, la concentration des réactifs utilisés ainsi que la température et le temps de calcination sont réalisées.

### IV.4.1 Vitesse de l'ajout de l'oxalate d'ammonium

L'influence de la vitesse de l'ajout d'oxalate d'ammonium sur les produits finaux de la coprécipitation est étudiée. Trois synthèses de précurseurs mixtes BCY20 sont réalisées : la première est effectuée avec un ajout de l'agent précipitant goutte à goutte, la seconde avec le débit standard de 50mL/min et la dernière avec un ajout à la volée. Les résultats des D.R.X de ces trois échantillons après calcination à 1100°C pendant 1h sont présentés sur la **Fig. IV.23**). Il apparaît que dans le cas des poudres préparées dans les conditions extrêmes de vitesse d'ajout de l'agent précipitant, le dédoublement des pics soit légèrement plus important que dans le cas d'un ajout régulé de l'oxalate d'ammonium. La taille des cristallites obtenues avec ces trois méthodes de synthèse, rassemblée dans le tableau IV.8, montre que la vitesse d'introduction de l'oxalate d'ammonium n'induit en revanche aucun effet dimensionnel significatif.



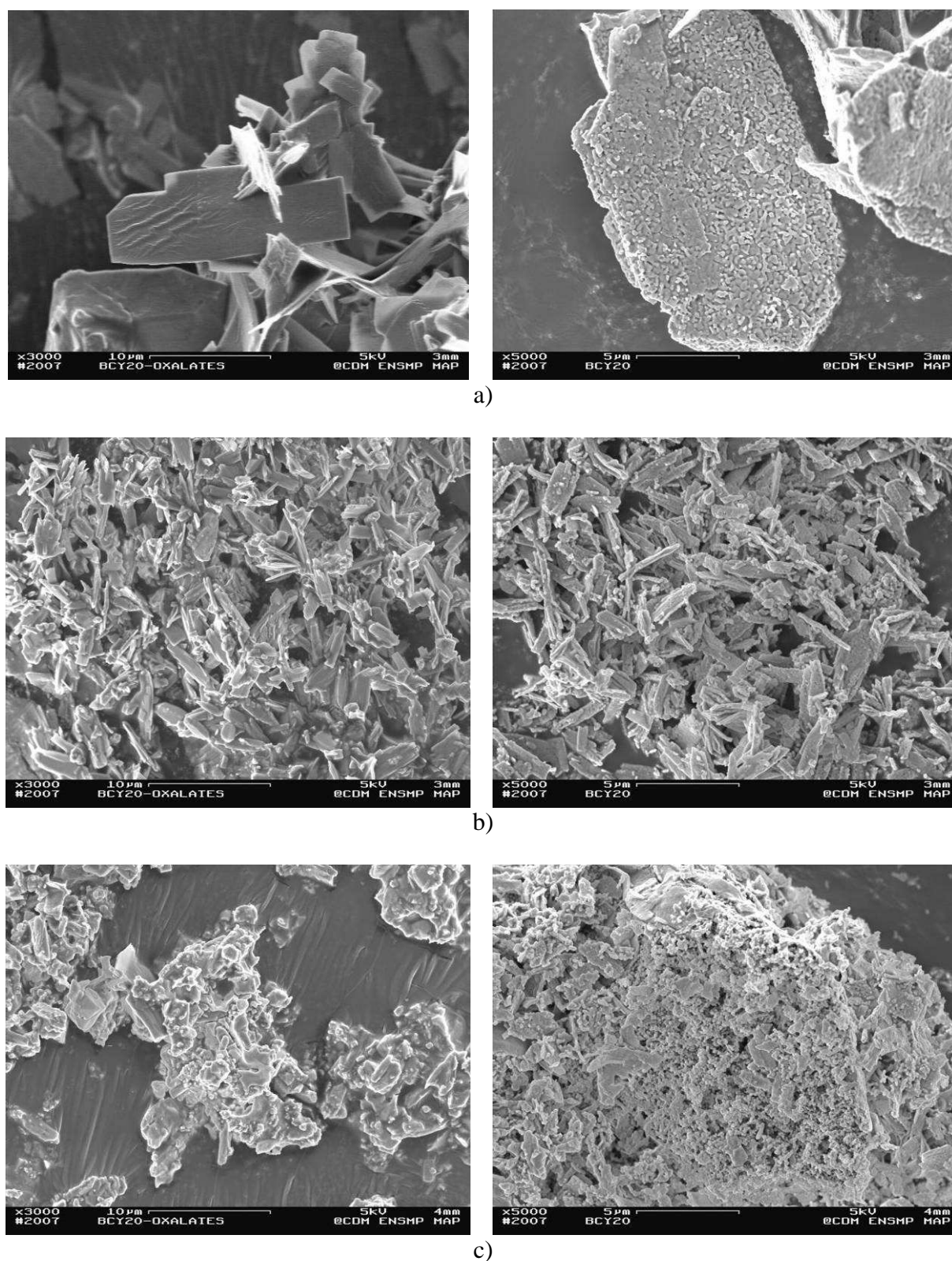
**Fig. IV.23** – D.R.X du BCY20 en fonction de la vitesse de l'ajout de l'oxalate d'ammonium

Vitesse ajout oxalate ammonium	Goutte à goutte	Standard	A la volée
Taille des cristallites (nm)	14	13	14

**Tab. IV.8** – *Taille des cristallites en fonction de la vitesse de l'ajout d'oxalate d'ammonium (méthode de Scherrer)*

Cependant, d'après les micrographies M.E.B, représentées sur la **Fig. IV.24**), ce paramètre présente une influence notable sur la croissance et la morphologie des grains de précurseurs synthétisés, dont la mémoire est gardée après calcination. En effet, l'ajout lent favorise la formation de plaquettes de quelques micromètres d'oxalates mixtes. Cette géométrie se retrouve, après calcination, avec la présence de plaquettes de BCY20, dans lesquelles les cristallites sont frittées entre elles. Ces grains laissent alors apparaître une porosité très faible. Par rapport à l'ajout goutte à goutte, l'ajout à la volée conduit à des grains d'oxalates mixtes et de BCY20 présentant des formes plus hétérogènes et plus petites. Ainsi après calcination, on peut toujours discerner la présence de plaquettes de dimensions inférieures à 2 $\mu$ m ainsi que des cristallites relativement isolées. Dans le cas de l'ajout standard, on les retrouve, avant et après calcination, mais avec des dimensions relativement plus faibles que celles obtenues avec l'ajout lent. Les cristallites présents à l'intérieur des grains de BCY20 obtenus sont, une nouvelle fois, solidement liés les uns aux autres.





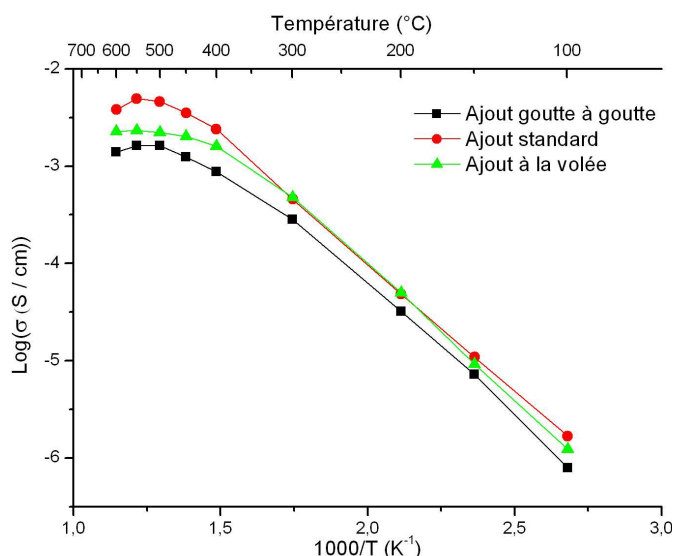
**Fig. IV.24** – *Oxalates mixtes (à gauche) et BCY20 (à droite) obtenus avec un ajout d'oxalate d'ammonium lent a), standard b) et rapide c)*

Dans le cas d'un ajout d'oxalate d'ammonium goutte à goutte, lorsque l'une d'entre elles entre en contact avec la solution contenant les cations, elle forme un nombre limité de germes. En effet, localement, extrêmement rapidement, le système dépasse et atteint respectivement les concentrations de précurseurs de charge nulle :  $C_{min}$  et  $C_{max}$ , définies sur la **Fig. IV.1**). Cette concentration diminue, ensuite, tout aussi rapidement, grâce aux effets conjugués du défaut de matière engendrée par la vitesse de l'ajout et par l'agitation mécanique imposée dans le système. Par conséquent, dans un premier temps, la croissance des cristallites est totalement inhibée. Lorsque le milieu est saturé en germes, l'arrivée de l'agent précipitant ne permet uniquement que la croissance de ces cristallites déjà existantes ; il y a donc peu de germes, mais ceux-ci peuvent croître plus librement que si leur nombre était très important. Cette vitesse d'ajout favorise la formation de cristallites de morphologie homogène. Dans le cas d'un ajout à la volée, la coprécipitation se déroule de manière totalement désordonnée et inhomogène, avec la formation d'un grand nombre de nucléi, dans certaines zones, d'un nombre moindre dans d'autres, certains pouvant croître et d'autres non, d'où l'hétérogénéité des dimensions observée avec les oxalates mixtes synthétisés par cette méthode. Au travers de cette caractérisation microscopique, on se rend compte que l'ajout contrôlé permet d'obtenir des grains qui s'inscrivent en position intermédiaire en termes d'homogénéité morphologique, par rapport aux ajouts en conditions extrêmes étudiés dans ce paragraphe.

Cette différence de morphologie se retrouve après calcination et a un impact important sur le comportement au frittage du matériau. En effet, après un traitement thermique à 1500°C pendant 48h, les densités relatives, exposées dans le tableau IV.9, montrent très clairement que la densification maximale est obtenue avec l'échantillon dont l'ajout de l'agent précipitant est introduit de manière contrôlée, et à un degré moindre, à la volée. En revanche, la morphologie des grains obtenus avec l'ajout goutte à goutte constitue un net désavantage sur la frittabilité du matériau et ne peut pas être adopté pour synthétiser le matériau de la membrane de filtration.

Vitesse ajout oxalate ammonium	Goutte à goutte	standard	A la volée
Densité relative (%)	71	90	85

**Tab. IV.9** – Densité relative en fonction de la vitesse de l'ajout d'oxalate d'ammonium



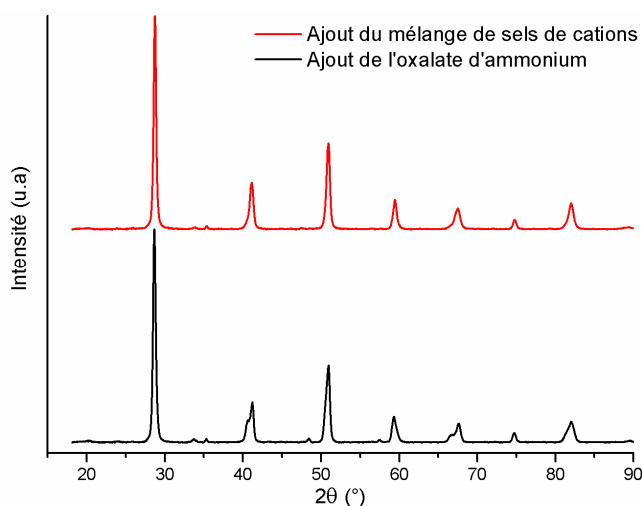
**Fig. IV.25** – Comparaison des performances électriques en fonction de la vitesse de l'ajout



Les performances électriques de ces trois échantillons sont représentées sur la **Fig. IV.25)**. Il apparaît que les propriétés de conductivité du matériau sont affectées par la vitesse de l'ajout de l'agent précipitant, et sont probablement intimement corrélées à l'aptitude au frittage du matériau, et donc à sa densité. Ainsi, même si aux basses températures les différences sont faibles, le comportement à haute température montre qu'au cours de la coprécipitation l'ajout doit être introduit de manière contrôlée pour conduire aux performances électriques maximales.

#### IV.4.2 Ordre de l'ajout

On cherche ici à déterminer si l'ordre de l'ajout peut avoir une influence notable sur la morphologie des précurseurs obtenus par coprécipitation. Une première synthèse, servant d'étalon, est réalisée en introduisant d'abord le mélange de sels de cations dans le réacteur, puis en ajoutant la solution d'oxalate d'ammonium. Dans la seconde synthèse, les rôles sont inversés : la solution d'oxalate d'ammonium est versée dans le réacteur et le mélange de sels de cation est ensuite introduit. Ces deux ajouts sont introduits à débit identique. Les diffractogrammes de ces deux produits de synthèse après calcination, à 1100°C pendant 1h, sont présentés sur la **Fig. IV.20)**.



**Fig. IV.20** – D.R.X du BCY20 en fonction de l'ordre de l'ajout

Ces derniers sont quasiment identiques pour ce qui concerne les pics principaux, et présentent une phase majoritaire qui est le BCY20. Cependant, on peut également remarquer la présence légèrement plus importante de pics de faible intensité, pour  $\theta$  égal à 24.5° et 29°, ainsi que l'épaule plus conséquent de certains pics, pour  $\theta$  égal à 21° et 33° sur la D.R.X de l'échantillon préparé avec l'ajout d'oxalate d'ammonium. Il apparaît donc que l'ordre d'ajout des réactifs intervienne dans la formation de la phase parasite visible après calcination. Ces légères différences peuvent être interprétées comme le fruit d'une possible compétition cinétique : en effet, dans le cas de l'ajout de l'oxalate d'ammonium, lorsque la première goutte de ce dernier est mise en contact avec la solution contenant les cations, il se trouve alors en défaut dans le réacteur. Une compétition cinétique peut s'instaurer, entre les trois cations présents, au cours de laquelle l'un d'entre eux précipite préférentiellement. Ainsi, dans une telle configuration de réaction, on favorise la précipitation d'oxalates simples par rapport à l'autre méthode d'ajout. La poudre de précurseurs présente alors une homogénéité moins importante, d'où la présence plus probable de microphases parasites après calcination.

En revanche, dans le cas d'un ajout de la solution de cations dans l'oxalate, ceux-ci se trouvent alors en défaut par rapport à l'oxalate d'ammonium ; par conséquent, ils ne rencontrent aucune difficulté pour précipiter et ainsi former un oxalate mixte. La taille moyenne des cristallites, obtenues avec ces deux méthodes de synthèse, est consignée dans le tableau IV.6 ; il ne semble pas que l'ordre d'ajout ait une influence particulière sur leur croissance.

Nature de l'ajout	Ajout de sels de cations	Ajout d'oxalate d'ammonium
Taille des cristallites (nm)	13	13

**Tab. IV.6** – Comparaison de la taille des cristallites (méthode de Scherrer)

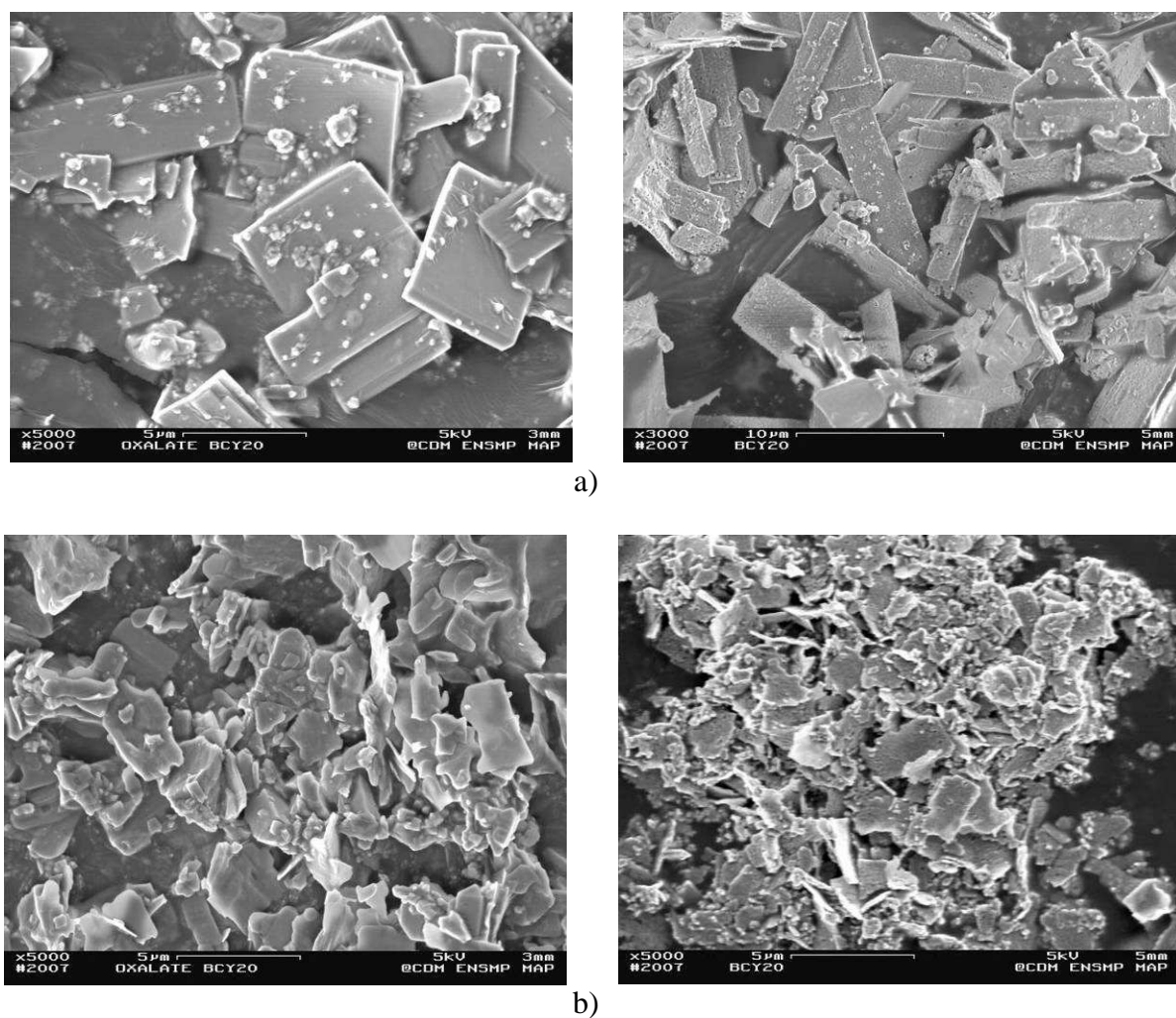
La caractérisation par microscopie électronique à balayage (voir **Fig. IV.21**), montre que la morphologie des oxalates mixtes obtenus avec un ajout du mélange de sels de cations est nettement plus hétérogène que dans le cas d'une coprécipitation obtenue à partir d'un ajout d'oxalate d'ammonium dans un mélange de sels de cations. En effet, dans ce second cas, les oxalates mixtes se présentent essentiellement sous la forme de plaquettes de 5µm. En revanche, pour le premier échantillon, il est difficile de déterminer une forme particulière des grains synthétisés ; néanmoins, il apparaît que ceux-ci présentent une taille inférieure à ceux obtenus avec l'ajout de l'agent précipitant. Ces caractéristiques se retrouvent, après calcination, et obtention de la phase pérovskite. Ainsi, après traitement thermique, on observe des plaquettes pour les deux méthodes de synthèse, mais celles-ci présentent des tailles plus élevées, de l'ordre de 10µm dans le cas de l'ajout d'oxalate d'ammonium, tandis que dans le cas de l'ajout du mélange de sels de cations, les plaquettes sont inférieures à 5µm et sont accompagnées par des grains de morphologies plus variées.

Cette hétérogénéité des grains obtenus avec un ajout de la solution de sels de cations permet ainsi de légèrement favoriser l'aptitude au frittage du matériau, comme le montre le tableau IV.7.

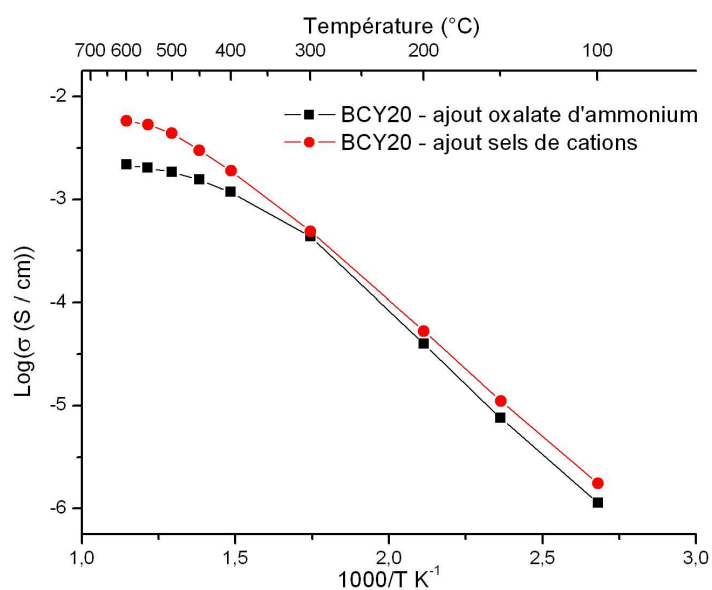
Nature de l'ajout	Ajout de sels de cations	Ajout d'oxalate d'ammonium
Densité relative (%)	88	76

**Tab. IV.7** – Densité relative en fonction de la nature de l'ajout

La caractérisation des performances électriques de ces deux échantillons par spectroscopie d'impédance est consignée dans la **Fig. IV.22**). Il apparaît que l'ordre de l'ajout influence les propriétés électriques. Ainsi entre 100°C et 400°C, l'échantillon préparé avec un ajout de sels de cation présente une conductivité légèrement plus importante due certainement à une meilleure densification. En revanche, les raisons expliquant la différence de conductivité au dessus de 400°C, et notamment le ralentissement de la courbe d'Arrhenius, dans le cas de l'échantillon préparé avec un ajout d'oxalate d'ammonium, ne sont pas comprises. Cependant, dans le but d'améliorer la densification et les propriétés électriques du matériau, il apparaît préférable de synthétiser les poudres avec un ajout de sels de cations au sein de la solution d'oxalate d'ammonium.



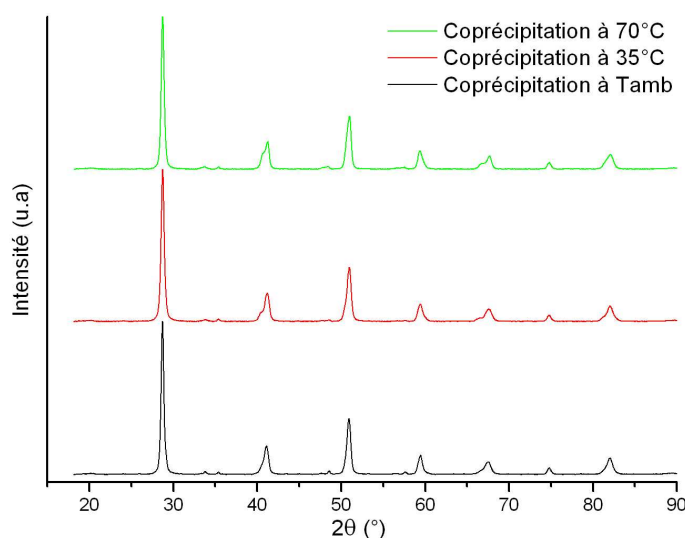
**Fig. IV.21** – Oxalates mixtes (à gauche) et BCY20 (à droite) obtenus avec ajout d'oxalate d'ammonium a) et ajout du mélange de sels de cations b)



**Fig. IV.22** – Comparaison des performances électriques en fonction de la nature de l'ajout

### IV.4.3 Température de coprécipitation

La température de la coprécipitation est testée pour trois valeurs différentes : température ambiante (= Tamb), 35°C, et 70°C. Ce facteur, influençant entre autre la valeur de la constante de solubilité de chaque cation mis en jeu, peut, sans doute, modifier la morphologie des précurseurs oxaliques obtenus en fin de synthèse. La caractérisation par D.R.X de ces trois échantillons, après traitement à 1100°C pendant 1h, est présentée sur la **Fig. IV.26**.



**Fig. IV.26** – D.R.X du BCY20 en fonction de la température de coprécipitation

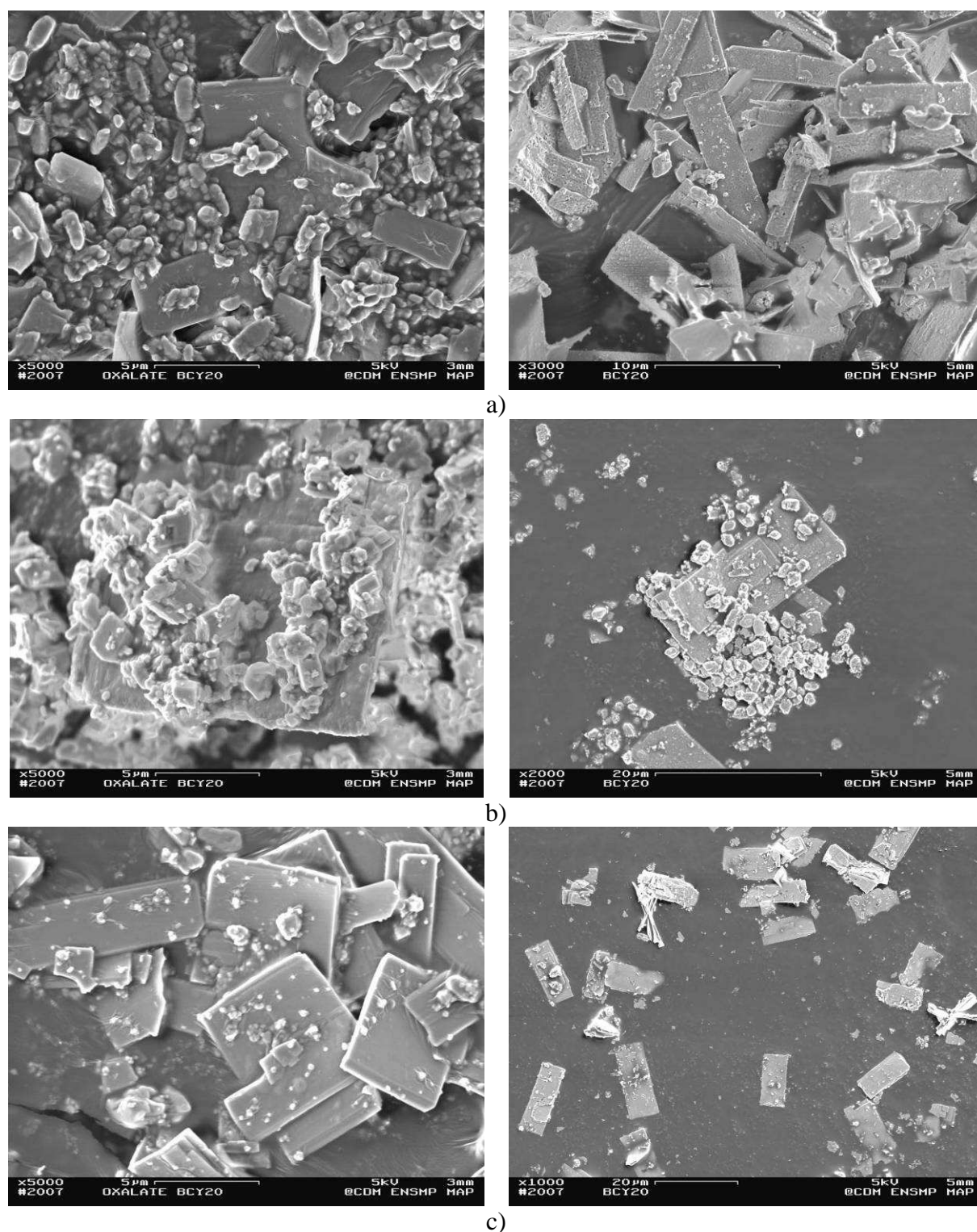
Excepté l'épaulement de certains pics qui apparaît devenir plus important avec la température de précipitation, les D.R.X de ces trois échantillons sont identiques. Ce résultat indique que la température de travail n'a pas d'influence visible sur la nature de la poudre finale. En revanche, la taille des cristallites laisse apparaître une dépendance vis à vis de ce paramètre comme le montre le tableau IV.10.

Température de la coprécipitation	Tamb	35°C	70°C
Taille des cristallites (nm)	15	19	13

**Tab. IV.10** – Taille des cristallites en fonction de la température de coprécipitation (méthode de Scherrer)

Les micrographies des différents précurseurs oxaliques et celles des grains de BCY20 sont présentées respectivement à gauche et à droite sur la **Fig. IV.27**). On peut remarquer que pour les coprécipitations effectuées avec ces différentes températures, les précurseurs se présentent sous forme de plaquettes de tailles relativement proches. Il semble, néanmoins, que plus la température de la réaction diminue, plus l'hétérogénéité de la morphologie et de la taille des grains synthétisés est élevée.





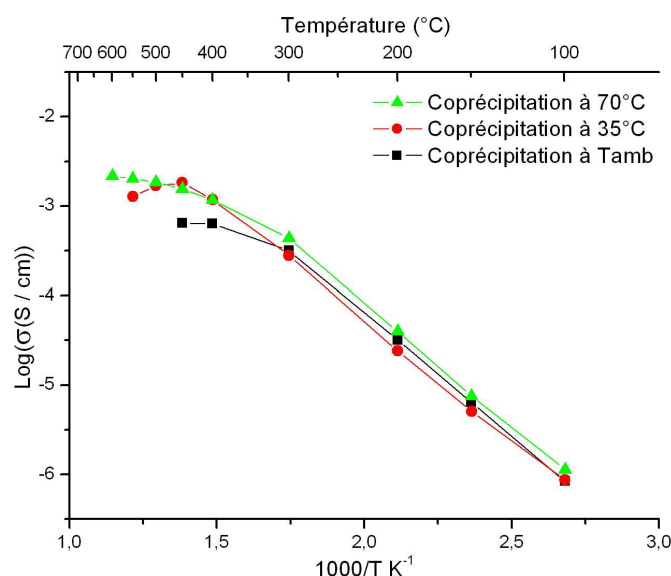
**Fig. IV.27** – Oxalates (à gauche) et BCY 20 (à droite) obtenus par coprécipitation à Tamb a), 35°C b) et à 70 °C c)

Les observations M.E.B, effectuées sur les poudres après calcination, ne semblent montrer aucune différence due à la température de synthèse utilisée. On observe toujours la présence de plaquettes de mêmes dimensions, de dix à vingt microns. Il apparaît néanmoins que, comme pour une synthèse effectuée avec un ajout de sels de cations, la morphologie de la poudre obtenue avec une coprécipitation à 35°C est légèrement plus hétérogène. Après un frittage à 1500°C pendant 24h, la densité relative des trois échantillons est calculée et résumée dans le tableau IV.11.

Température de la coprécipitation	Tamb	35°C	70°C
Densité relative (%)	81	81	76

**Tab. IV.11** – Densité relative en fonction de la température de coprécipitation

Ces résultats montrent que la taille des cristallites n'a pas réellement d'influence sur la frittabilité du matériau. De plus, au vu de la faible différence de densité relative des échantillons synthétisés, à partir de températures de coprécipitation différentes, il apparaît que ce paramètre ne modifie pas l'aptitude au frittage du matériau. Les performances électriques du BCY20, en fonction de la température de synthèse, sont consignées sur la Fig. IV.28).



**Fig. IV.28** – Comparaison des performances électriques en fonction de la température de coprécipitation

Les mesures de conductivité, en termes de performances, ne présentent pas de différence notable à basse température, confirmant, de nouveau, les résultats précédents concernant les densités relatives comparables des trois échantillons. En revanche, on peut remarquer que, lorsque la température de coprécipitation diminue, il devient difficile d'observer de la conduction protonique à hautes températures. Or, on sait que la chute de la conductivité électrique pour ce type de matériau est notamment due à sa déshydratation. Cette dernière est dépendante de la quantité de lacunes d'oxygène, présentes au sein de la structure cristalline, qui est elle-même dépendante du taux de substitution du matériau. Par conséquent, il semble qu'une température de 70°C soit nécessaire afin que le cation  $Y^{3+}$  puisse précipiter dans les conditions souhaitées et éviter qu'il ne reste en solution. Dans le cas contraire, il est probable que le système se retrouve en défaut d'yttrium et donc que la concentration en

lacunes soit inférieure à celle escomptée. Il est à noter que les D.R.X de la **Fig. IV.26)** ne permettent pas confirmer cette hypothèse. Cependant, la résolution des D.R.X pourrait ne pas être suffisante pour distinguer l'éventuelle apparition de microphases de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaO}$  et / ou de  $\text{CeO}_2$  qui devraient être présentes dans le cas d'un système en défaut d'yttrium.

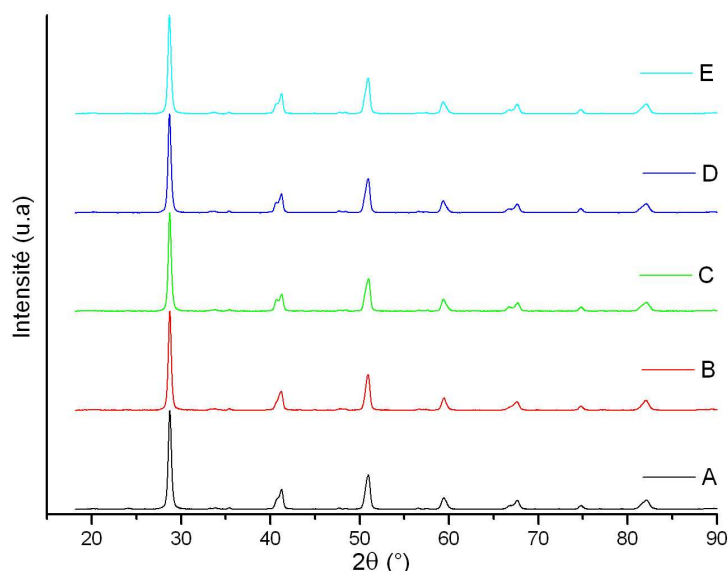
#### IV.4.4 Influence de la concentration des réactifs

L'influence des concentrations des différents sels de cations ainsi que celle de l'oxalate d'ammonium sur la morphologie et les propriétés électriques du BCY20 sont étudiées dans ce paragraphe. Le tableau IV.12 résume les concentrations des réactifs des différentes synthèses réalisées.

Echantillons	A	B	C	D	E
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.12	0.06	0.1	0.1	0.1
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.16	0.048	0.08	0.08	0.08
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	0.12	0.02	0.03	0.03	0.03
$(\text{COONH}_4)_2$	0.45	0.45	0.45	0.1285	0.9

**Tab. IV.12** – Concentration des réactifs pour les différents échantillons

Les concentrations utilisées pour la préparation de l'échantillon C sont identiques aux précédentes synthèses de BCY20, servant d'étalons. Les échantillons A et B sont réalisés respectivement en augmentant et en diminuant la concentration du mélange de sels de cations. Les échantillons D et E sont synthétisés respectivement en diminuant et en augmentant la concentration en oxalate d'ammonium. Les D.R.X des cinq poudres obtenues, après calcination à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 1h, sont présentés sur la **Fig. IV.29)**.



**Fig. IV.29** – D.R.X du BCY20 en fonction de la concentration des réactifs



Ces diffractogrammes sont quasiment identiques ; il semble, néanmoins, que la concentration des réactifs favorise l'épaulement voire un léger dédoublement de certains pics, notamment ceux qui sont situés à  $\theta$  égal à  $21^\circ$  et  $34^\circ$ . On peut donc en déduire qu'en choisissant les conditions de synthèse adéquates, on peut limiter l'apparition de ce dédoublement probablement toujours dû à soit la présence d'une phase parasite ou soit à une oscillation de structure cristalline. La taille des cristallites de chaque échantillon est indiquée dans le tableau IV.13.

Echantillons	A	B	C	D	E
Taille des cristallites (nm)	14	9	13	10	10

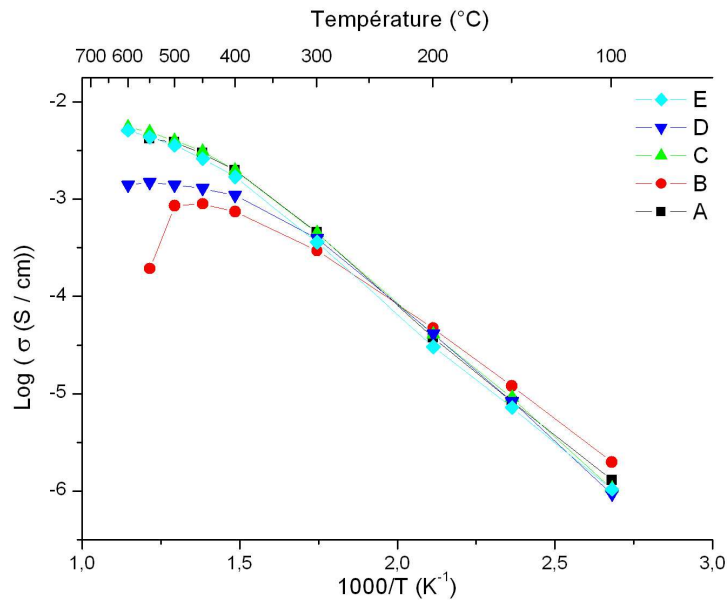
**Tab. IV.13** – Taille des cristallites en fonction de la concentration des réactifs (méthode de Scherrer)

La dimension des cristallites diminue lors de l'utilisation de solutions diluées de nitrate de baryum, de cérium et d'yttrium. En revanche, au vu des résultats obtenus avec une variation de la concentration en oxalate d'ammonium introduite au cours de ces synthèses, on ne peut pas dégager de tendance sur l'effet de ce paramètre sur la taille des cristallites mesurées. Les densités relatives des pastilles obtenues à partir de ces différentes poudres sont exposées dans le tableau IV.14.

Echantillons	A	B	C	D	E
Densité relative (%)	89	70	82	76	77

**Tab. IV.14** – Densité relative en fonction de la concentration des réactifs

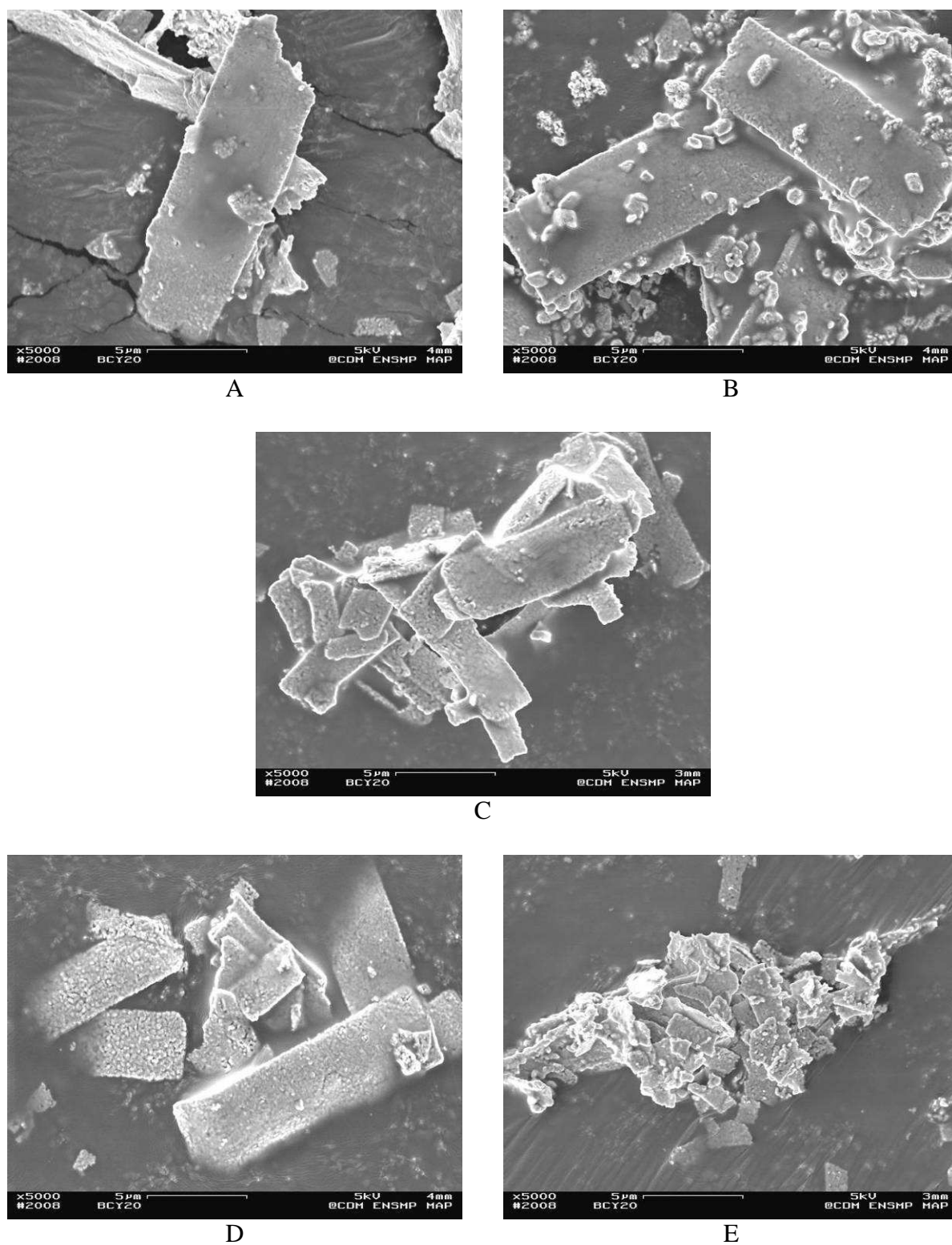
Ces résultats semblent démontrer une anti-corrélation entre la taille des cristallites obtenues après calcination et la concentration en réactifs, et la densité de l'échantillon après frittage, ce qui est en contradiction avec les résultats, exposés dans le paragraphe IV.4.1, concernant la vitesse d'ajout de l'agent précipitant. Ainsi, plus les cristallites sont petites, moins l'échantillon se densifie. On peut penser que les cristallites de faibles dimensions favorisent rapidement la formation après calcination de grains de dimensions importantes en raison d'une force motrice liée aux courbures d'interface, rendant leur frittage ultérieur plus difficile. Pourtant, la caractérisation microscopique, présentée sur la **Fig. IV.31**), ne tend pas à confirmer cette hypothèse, car on ne peut pas noter de différences notables entre la morphologie des grains des échantillons A, B, C, D et E. La comparaison des propriétés électriques du BCY20, en fonction de la concentration des précurseurs utilisée pour le synthétiser, est exposée sur la **Fig. IV.30**).



**Fig. IV.30** – Comparaison des performances électriques en fonction de la concentration des réactifs

Les échantillons A, C et E disposent de performances électriques comparables et supérieures aux deux autres. Ces trois pastilles sont issues des poudres synthétisées à partir des solutions les plus concentrées. Il semble donc que, pour favoriser le frittage et les performances électriques du matériau, il est nécessaire de travailler dans un milieu le moins dilué possible. Cependant, l'échantillon E fait office d'exception par rapport aux autres listés dans le paragraphe IV.4. En effet, malgré sa faible densité relative calculée, il présente néanmoins des propriétés électriques aussi importantes que l'échantillon A.

On peut également noter les performances de l'échantillon B qui ne présente pas la même énergie d'activation aux faibles températures et dont la conductivité électrique chute plus rapidement que les autres échantillons. Ce comportement particulier n'est pas compris, mais peut être relié au fait que son diffractogramme est le seul qui ne présente pas d'épaule pour un  $\theta$  égal à  $21^\circ$ .



**Fig. IV.31** – *BCY 20 obtenus avec différentes concentrations (cf. Tab.VI.12)*

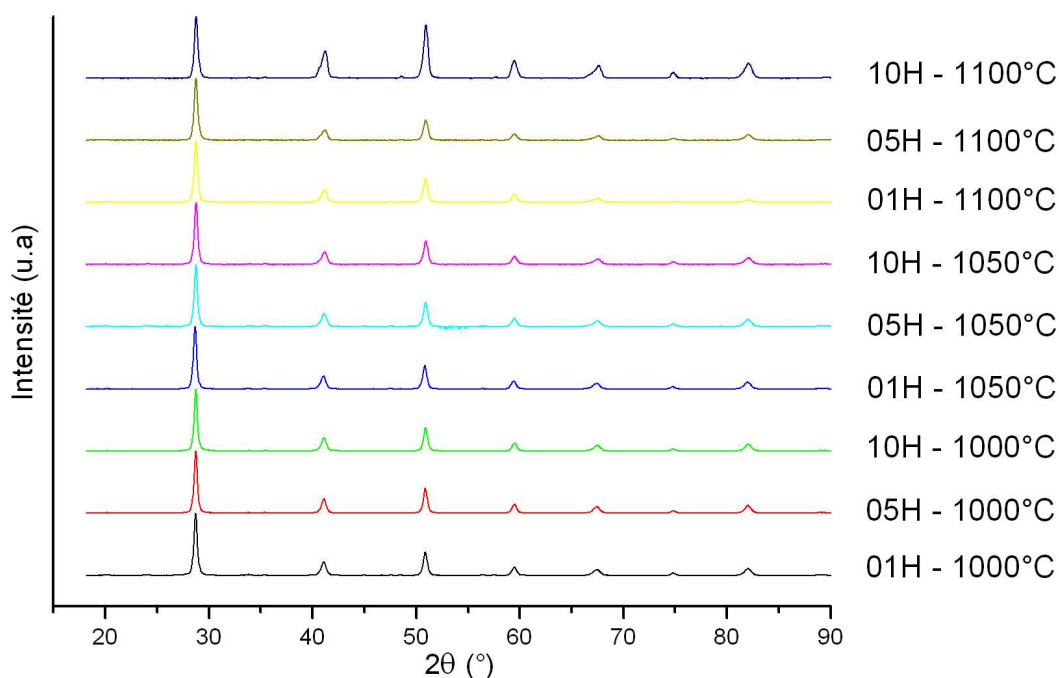
#### IV.4.5 Température et temps de calcination

La température et le temps de calcination des oxalates mixtes sont étudiés afin d'optimiser ces deux paramètres pour permettre, après frittage, une densification maximale du matériau. Les différents cycles de calcination testés sont résumés dans le tableau IV.15.

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Température de calcination (°C)	1000	1000	1000	1050	1050	1050	1100	1100	1100
Temps de calcination (h)	1	5	10	1	5	10	1	5	10

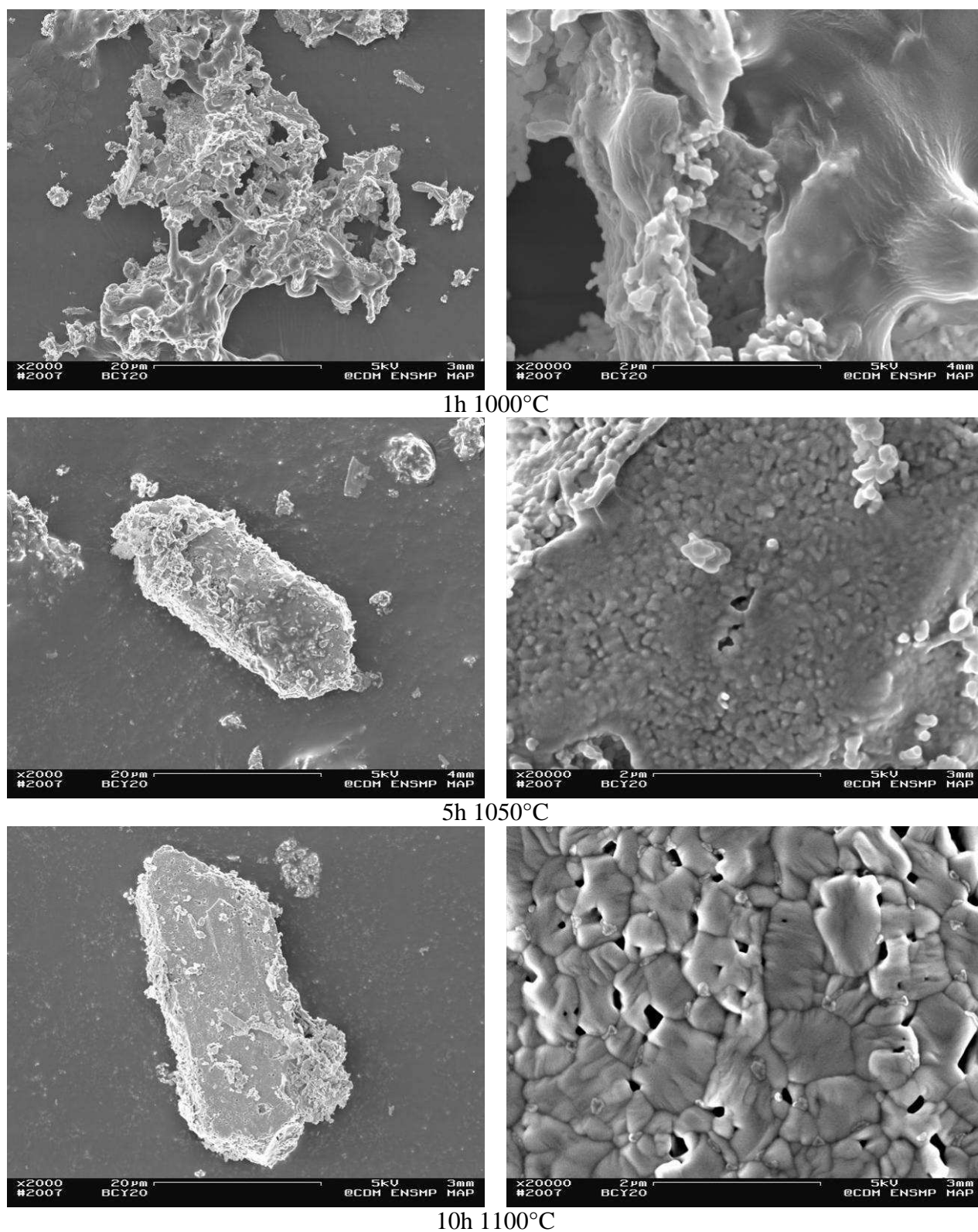
**Tab. IV.15** – Cycles thermiques testés pour les différents échantillons

Les D.R.X des poudres calcinées sont proposées sur la **Fig. IV.32**). Aucune différence notable n'est relevée concernant la nature de la poudre entre les différents échantillons. A travers ce résultat, on peut noter qu'un traitement à 1000°C pendant 1h est suffisant pour obtenir la phase pérovskite BCY20. Les micrographies M.E.B de ces poudres, exposées sur la **Fig. IV.33**), permettent de mettre en évidence la coalescence et le frittage des cristallites, de plus en plus prononcés avec un cycle de traitement thermique plus sévère. Ainsi, pour la durée minimale testée, on discerne des grains sans forme particulière avec des zones qui ne présentent pas de cristallites. Pour le cycle intermédiaire à 1050°C pendant 5h, on observe la formation de particules avec des morphologies bien définies, en l'occurrence des plaquettes qui sont constituées de cristallites de quelques dizaines de nanomètres. Pour le cycle de calcination le plus important, les grains se présentent toujours sous la forme de plaquettes, mais avec des cristallites de dimensions nettement supérieures, de l'ordre de la centaine de nanomètres.



**Fig. IV.32** – D.R.X du BCY20 en fonction du cycle thermique de calcination





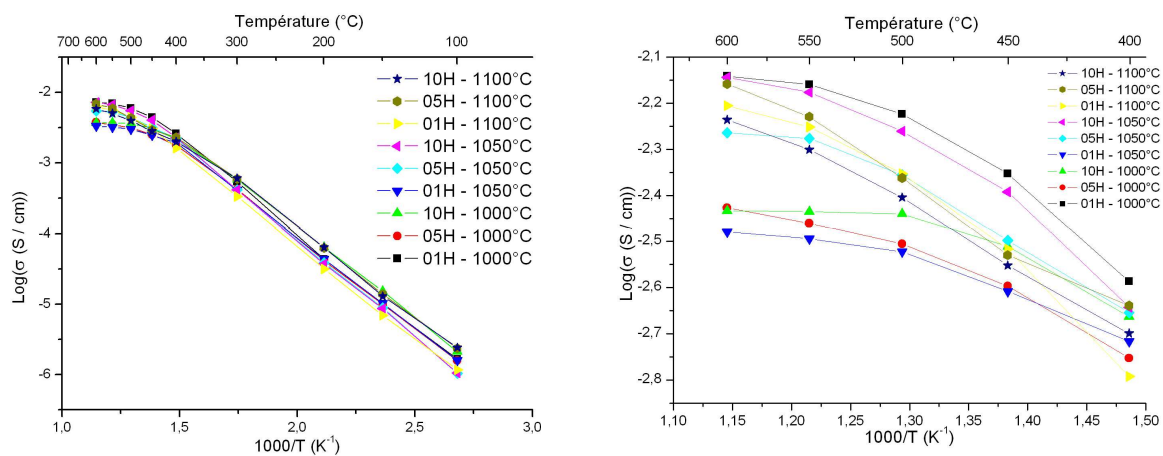
**Fig. IV.33** – *BCY 20 obtenus pour trois cycles de calcination différents*

Les différentes densités relatives sont exposées dans le tableau IV.16. Ces résultats ne montrent pas d'impact significatif des cycles de calcination suivis sur la frittabilité du BCY20.

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Densité relative (%)	84	87	89	87	86	85	85	90	92

**Tab. IV.16** – Densité relative en fonction des cycles de calcination

Ces différents matériaux sont caractérisés par spectroscopie d'impédance, afin d'identifier le traitement de calcination le plus adapté en termes de performances électriques. Les évolutions de la conductivité des différents échantillons sont représentées sur la Fig. IV.34).



**Fig. IV.34** – Comparaison des performances électriques en fonction des cycles de calcination

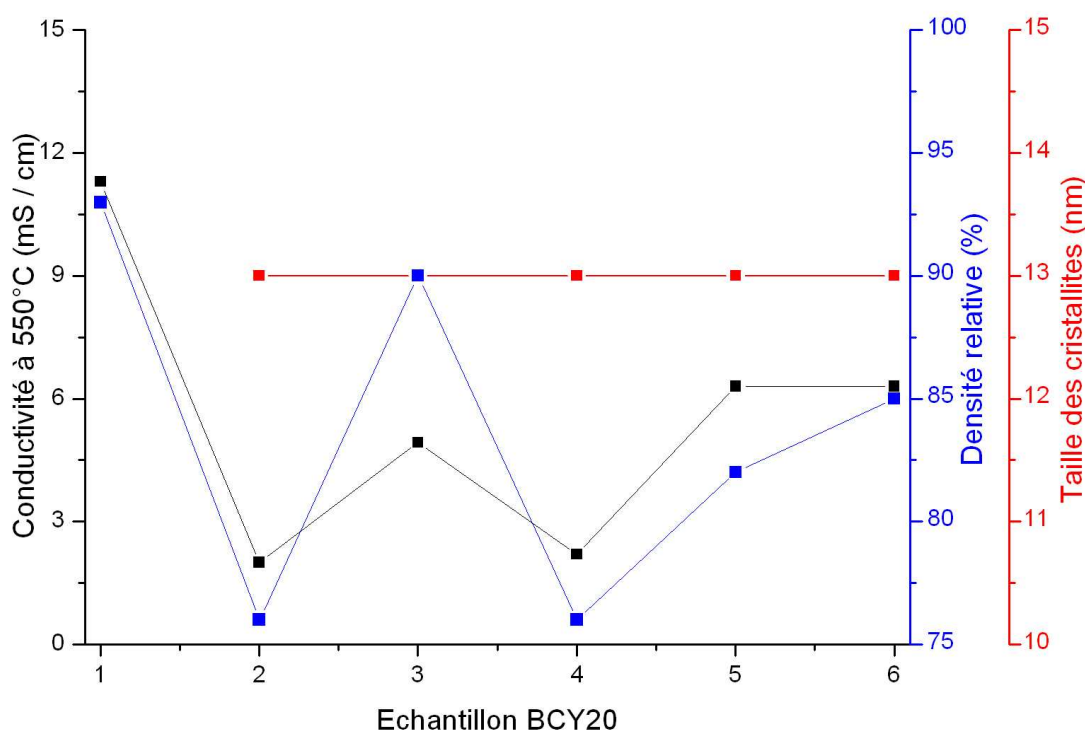
On remarque que les échantillons, correspondant à une température de 1000°C et un temps de calcination de 1h et celui à 1050°C et 1h, présentent respectivement les meilleures et les plus mauvaises propriétés électriques. Cependant, les résultats sont trop proches pour pouvoir dégager une tendance précise des performances électriques en fonction des paramètres de calcination, et donc pour optimiser celle-ci. Il semble que les mesures électriques effectuées n'offrent pas une précision suffisante pour différencier significativement les conductibilités obtenues.

## IV.5 Reproductibilité des mesures

Au travers des différentes synthèses de BCY20 effectuées dans les mêmes conditions opératoires :

- échantillon « BCY20 » du paragraphe IV.3.3 ;
- échantillon « ajout standard » du paragraphe IV. 4.1 ;
- échantillon « ajout de l'oxalate d'ammonium » du paragraphe IV. 4.2 ;
- échantillon « coprécipitation à 70°C » du paragraphe IV.4.3 ;
- échantillon « C » du paragraphe IV.4.4 ;
- échantillon « 7 » du paragraphe IV.4.5 ;

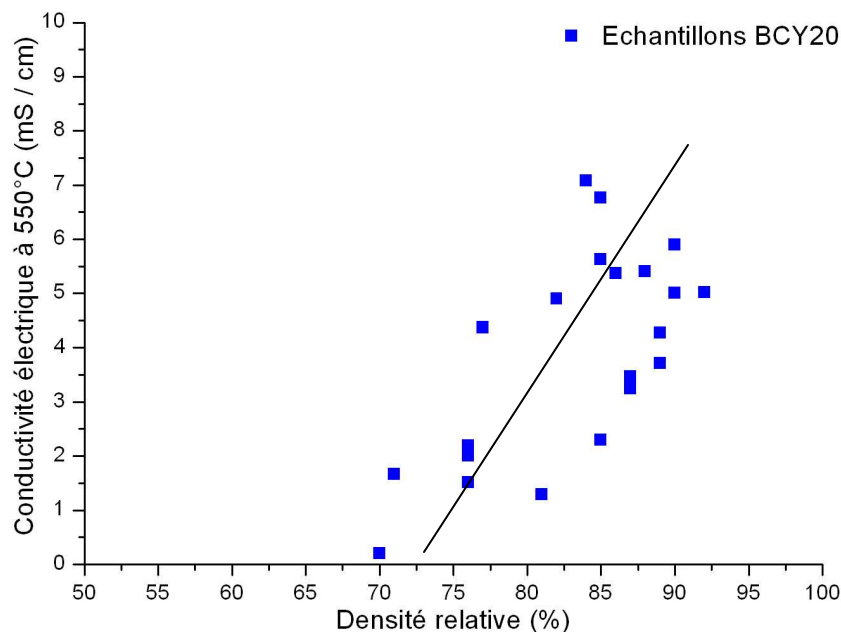
Il s'avère que les caractéristiques du matériau ainsi que ses propriétés intrinsèques diffèrent. La **Fig. IV.35**) présente leurs conductivités électriques respectives, mesurées à 550°C, leurs densités relatives ainsi que les tailles de cristallites. Cette courbe montre que les différentes poudres de BCY20 synthétisées présentent des cristallites de même dimension. Ce résultat permet de confirmer que le procédé de synthèse et l'étape de calcination sont parfaitement reproductibles. Cependant, il apparaît que les conductivités électriques et les densités relatives, mesurées pour ces différents échantillons, présentent une dispersion, relativement faible, si l'on ne prend pas en compte les valeurs mesurées pour l'échantillon 1 (= « BCY20 » du paragraphe IV.3.3), notamment en termes de conductivité. Ainsi, les écarts-type pour la conductivité électrique et la densité relative sont respectivement de 2mS/cm et 4%, en excluant l'échantillon 1. Ce dernier, ainsi que l'ensemble des poudres utilisées pour établir le classement des performances électriques présentées dans le paragraphe IV.3, se différencie par le fait qu'il a été fritté (à 1500°C pendant 48h) quinze moins après calcination. Il semble possible que cette particularité soit à l'origine des excellentes performances électriques enregistrées dans le cas de l'échantillon 1. La poudre calcinée, laissée en contact de l'air ambiant, se dégrade certainement en  $\text{BaCO}_3$  et cériine ytriée. Ces phases, durant le cycle de frittage, réagissent, entre elles, pour reformer la pérovskite, mais peuvent être à l'origine également, d'une meilleure densification du matériau et ainsi d'une amélioration sensible des performances électriques.



**Fig. IV.35** – *Reproductibilité des synthèses de BCY20*

Les conductivités électriques en fonction des densités relatives, mesurées pour l'ensemble des échantillons de BCY20 synthétisés dans le paragraphe IV.4, sont rassemblées sur la **Fig. IV.36**). Les écarts moyens pour la conductivité électrique et la densité relative sont respectivement de 1.6mS/cm et 5%, soit respectivement des écarts relatifs moyens de 42% et 6%.





**Fig. IV.36** – *Récapitulatif des performances électriques du BCY20 en fonction de la densité*

Dans un premier temps, on peut noter que pour des densités inférieures à 70%-72%, la conduction est quasiment nulle. Ce résultat semble montrer que l'hydrogène diffuse à travers la porosité ouverte de la membrane, ce qui corrobore le seuil de percolation pour des pores sphériques qui est de l'ordre de 30%. De plus, ces valeurs permettent de dire que l'influence des paramètres testés, dans le paragraphe IV.4, sur la densité relative et la conductivité électrique est négligeable. Dans le cas des mesures électriques, l'écart moyen relatif est important, mais à relativiser devant les valeurs absolues de la conductivité, qui restent faibles et du même ordre de grandeur pour les différents échantillons. Trois raisons peuvent être avancées pour expliquer ces résultats ; les deux premières concernent les cycles thermiques adoptés pour la calcination et le frittage. En effet, ceux-ci étant réalisés à très haute température pendant une longue durée, les différences qui pourraient exister entre les échantillons sont probablement effacées. Pourtant, ces traitements thermiques de densification sont absolument nécessaires, car tout échantillon de BCY20 fritté de densité relative inférieure à 90% est immédiatement rejeté pour l'application "membrane de filtration". Ainsi, au vu de cette analyse, il semble que l'optimisation des paramètres de ce type de synthèse soit inutile car, dans le cas du BCY20, elle ne permet pas de dépasser cette limite de densité. La troisième raison réside dans le contrôle insuffisamment précis des étapes de séchage et de filtration durant la récupération des précurseurs oxaliques. Celles-ci sont responsables du vieillissement des grains d'oxalate mixte et leur confèrent donc leur morphologie finale. Ainsi, il apparaît que ces étapes se sont, sans doute, déroulées sur des périodes trop longues, et peuvent être la source également de l'atténuation de l'influence des autres paramètres opératoires sur la morphologie finale des poudres.

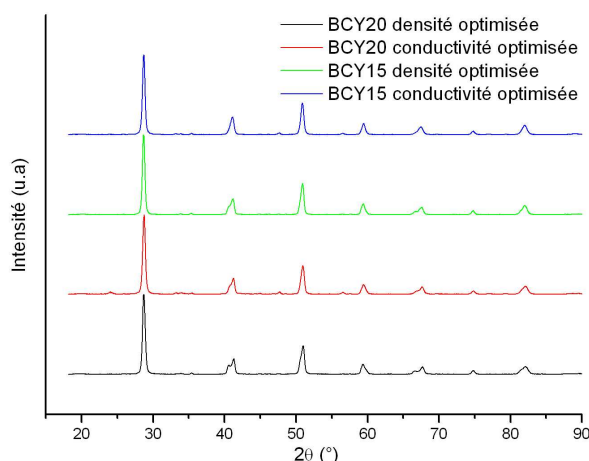
## IV.6 Résultats obtenus sur le BCY20 et le BCY15 optimisés

Les synthèses de BCY20 et BCY15, avec les conditions opératoires optimisées d'une part pour la densité, et d'autre part pour la conductivité, sont préparées. Le tableau IV.17 résume les différents paramètres utilisés pour ces deux synthèses.

Paramètres de synthèse	Optimisation de la densité	Optimisation de la conductibilité
Ordre ajout	Ajout des sels de nitrate	Ajout des sels de nitrate
Vitesse ajout	standard	standard
Température coprécipitation	Tamb	70°C
Concentration des réactifs	A	C
Température de calcination	1100°C	1000°C
Temps de calcination	10h	1 h

**Tab. IV.17** – Paramètres de synthèse pour l'obtention des BCY20 optimisés

Les diffractogrammes des BCY20 et BCY15 préparés en suivant ces deux protocoles d'optimisation sont présentés sur la **Fig. IV.37** ; ils ne montrent pas de singularités particulières.



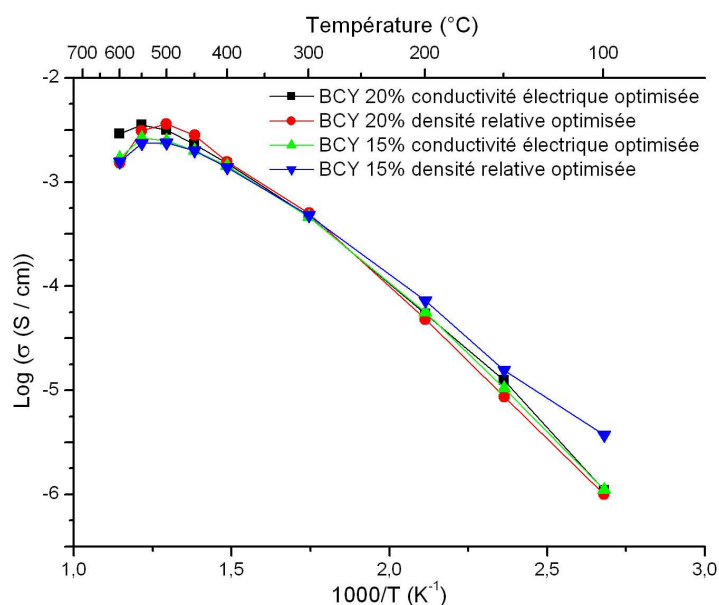
**Fig. IV.37** – D.R.X du BCY20 et du BCY15 avec les paramètres de synthèse optimisés

Les résultats de la mesure des densités relatives sont consignés dans le tableau IV.18. Ils confirment que la compacité du matériau est très peu influencée par les conditions de synthèse et que le BCY20 ne peut être adopté comme matériau de membrane de filtration. Le BCY15 semble, en revanche, plus adapté pour cette application avec une densité relative supérieure à 90%.

	Densité optimisée	Conductivité optimisée
BCY 20	81	81
BCY 15	93	93

**Tab. IV.18** – Densité relative des BCY20 et BCY15 optimisés

Les performances électriques de ces différents échantillons, exposées sur la **Fig. IV.38**), confirment également que le BCY15 est légèrement moins performant électriquement que le BCY20. De la même manière que pour les résultats de frittabilité, les conditions opératoires n'apparaissent pas influencer grandement les conductivités électriques mesurées pour ces deux matériaux.

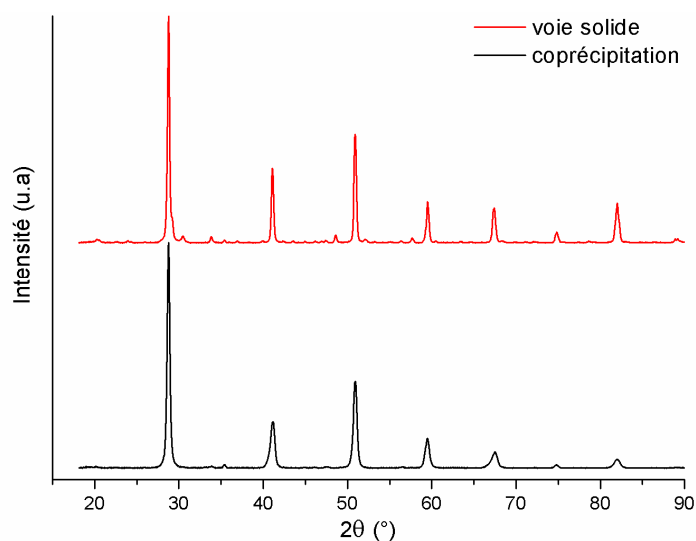


**Fig. IV.38** – Performances électriques du BCY20 et du BCY15 avec les paramètres de synthèse optimisés

## IV.7 Comparaison des synthèses par voie solide et par coprécipitation

Afin de pouvoir confirmer l'intérêt de la méthode de synthèse par coprécipitation par rapport à celle généralement suivie par voie solide, deux échantillons de BCY15 sont préparés et caractérisés par D.R.X, spectroscopie d'impédance et M.E.B. L'échantillon élaboré par voie solide est composé d'un mélange de poudres de  $\text{BaCO}_3$ , de  $\text{CeO}_2$  et d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Les deux mélanges de précurseurs subissent les mêmes traitements : calcination à  $1100^\circ\text{C}$  1h, pressage sous  $3\text{t/m}^2$  et frittage à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 48h. Les D.R.X des échantillons obtenus par ces deux méthodes sont présentées sur la **Fig IV.39**). Les diffractogrammes montrent que, dans les deux cas, en fin de calcination l'on obtient majoritairement la phase pérovskite. Cependant, cette dernière est accompagnée, pour les deux types de méthodes, par une phase parasite. En effet, pour la voie solide, on discerne l'apparition de pics de faible intensité pour  $\theta$  égal à  $17^\circ$  et  $24^\circ$ . Pour la coprécipitation, on observe certains pics plus larges par rapport à l'autre méthode, notamment à  $\theta$  égal à  $34^\circ$  et  $41^\circ$ . Il paraît probable que l'origine de cette seconde phase soit différente suivant la méthode de synthèse. Dans le cas de la voie solide, les pics doivent probablement être la conséquence de la présence de traces de  $\text{BaCO}_3$ , de  $\text{CeO}_2$  et d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  qui ne sont pas en contact les uns avec les autres lors de la calcination, les empêchant ainsi de réagir pour former la pérovskite. Concernant la phase parasite présente au sein de la poudre préparée par coprécipitation, la problématique liée à son origine avait été abordée dans le paragraphe IV.2.3 et n'avait pas permis d'obtenir des explications définitives sur sa présence. Ces résultats permettent de mettre ainsi en évidence le principal avantage de

l'utilisation d'une méthode de synthèse par chimie douce sur l'homogénéité des précurseurs en fin de réaction. Ainsi, on évite une présence trop importante de microphases parasites qui peuvent être néfastes, notamment au niveau des performances électriques du matériau si elles s'avèrent isolantes.



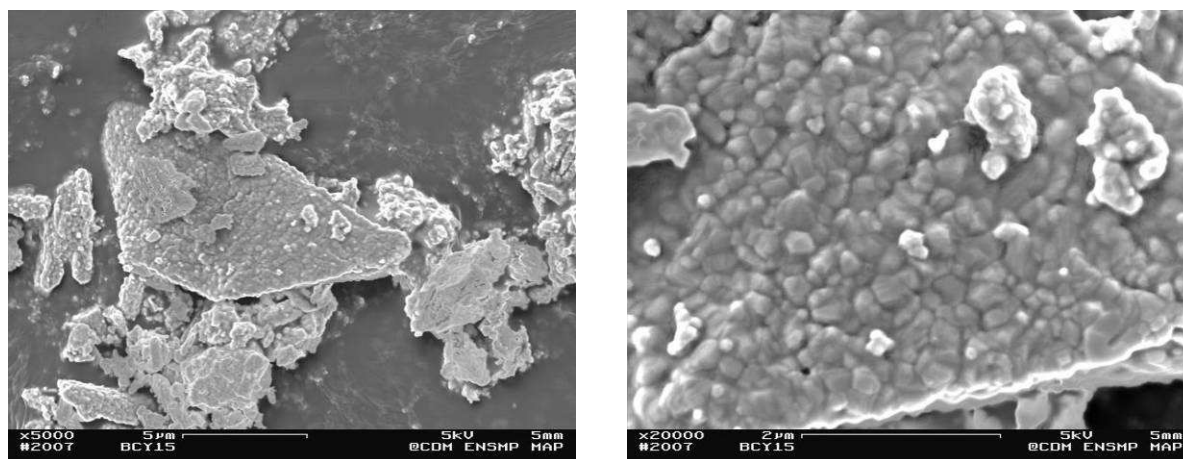
**Fig. IV.39** – D.R.X du BCY15 préparé par coprécipitation et voie solide

Les densités relatives obtenues via ces deux méthodes de synthèse montrent que le matériau élaboré par coprécipitation présente une meilleure compacité, et donc une meilleure aptitude au frittage.

Méthode	Co-précipitation	Voie solide
Densité relative (%)	94	78

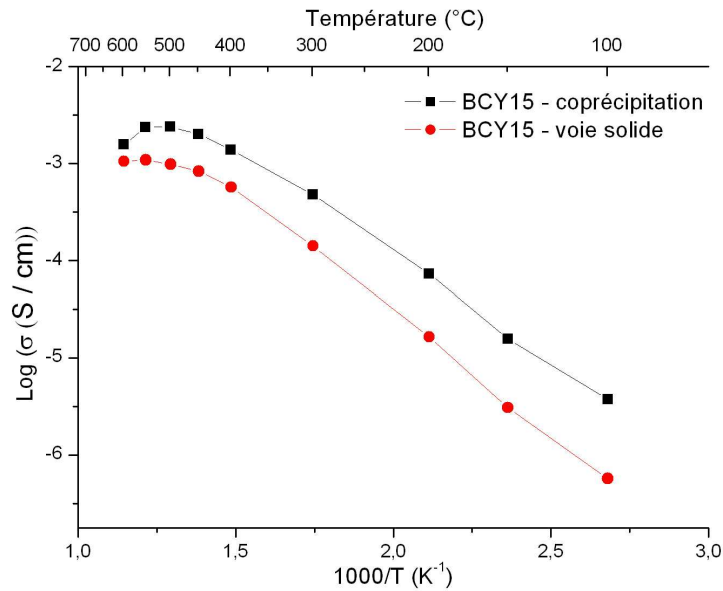
**Tab. IV.19** – Densité relative des BCY15 en fonction de la méthode de synthèse

La caractérisation microscopique, exposée sur la **Fig. IV.40)** de la poudre BCY15 obtenue par voie solide présente certaines différences notables par rapport à celle obtenue par coprécipitation. Ainsi, les grains affichent une morphologie et des dimensions hétérogènes, contrairement à l'approche chimie douce ; ils se présentent sous la forme de plaquettes constituées de cristallites d'une centaine de nanomètres, soudées les unes aux autres.



**Fig. IV.40**– BCY15 obtenu par voie solide

Les performances électriques des échantillons préparés à partir de ces deux méthodes sont rassemblées sur la **Fig. IV.41**), qui montre clairement que la synthèse par coprécipitation conduit à des conductivités électriques significativement plus importantes que celles mesurées pour la voie solide. La plus faible compacité et la présence d'une phase parasite pour la méthode en voie solide sont les causes probables de ces différences de performances.



**Fig. IV.41** – Comparaison des performances électriques du BCY15 en fonction de la méthode de synthèse

Au travers des différents résultats exposés dans ce paragraphe, on peut identifier définitivement le matériau pour la membrane de filtration. Quoique le BCY20 soit meilleur conducteur que le BCY15, on choisira cependant ce dernier pour sa meilleure aptitude au frittage et à la densification, caractéristique essentielle pour obtenir une membrane étanche aux gaz issus de l'étage de reformage. Ces travaux donnent des outils permettant de maîtriser plus efficacement la technique performante de synthèse de poudres par coprécipitation avec l'oxalate d'ammonium. Ainsi, la nature du coprécipité est identifiée, le cycle de calcination, pour obtenir les pérovskites  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$  et  $\text{SrCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$ , est compris et optimisé. Cette étude met également en relief les avantages et les inconvénients de cette méthode. La coprécipitation permet d'obtenir aisément et extrêmement rapidement des précurseurs oxaliques en grande quantité et relativement pure. De plus, les pérovskites peuvent être obtenues sur une large gamme de conditions opératoires, sans que leur nature en soit altérée. En revanche, cette technique est paradoxalement victime de sa cinétique très rapide, qui engendre des difficultés pour le contrôle correct de la morphologie des précurseurs oxaliques en fin de réaction. Aussi, il est difficile d'identifier exactement l'influence des différents paramètres testés sur cette morphologie finale. De plus, sans connaître précisément les différentes constantes de solubilités mises en jeu au cours de ces différentes synthèses, et sans avoir dosé les différents ions susceptibles d'être présents au sein du surnageant, il subsiste un doute quant à l'exacte stœchiométrie du précipité obtenu. Le comportement électrique de ces différents matériaux est également étudié et compris. L'allure générale des droites d'Arrhenius des  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$  montre une rupture de pente qui semble correspondre à un changement cristallin de la pérovskite lors de la montée en température. On met ainsi en évidence les conséquences importantes d'un phénomène qui se déroule à l'échelle microscopique sur les propriétés macroscopiques du matériau. On remarque également que les différents BCY20 synthétisés au cours de cette étude présentent la même énergie d'activation aux basses températures, avec un écart relatif moyen de 4% indépendant des conditions de synthèse. En revanche, après  $T_{\text{trans}}$ , les résultats électriques, en termes de performances et de stabilité, semblent plus aléatoires et ne sont pas encore totalement expliqués. Enfin, la stabilité chimique de ces céramiques, et en particulier du BCY15, n'est pas connue et amène des interrogations sur le comportement de cette pérovskite sous une atmosphère pouvant contenir du  $\text{CO}_2$ .





# **CHAPITRE V :**

## **Elaboration du Système de Production et de Purification d'Hydrogène**

V.1	Elaboration de la membrane de séparation .....	137 -
V.1.1	Membrane de séparation monophasée .....	137 -
V.1.2	Membrane de séparation biphasée .....	145 -
V.2	Couplage des étages de reformage et de filtration .....	147 -
V.2.1	Co-frittage de membranes en YSZ et en BCY15 .....	147 -
V.2.2	Système en fonctionnement non-galvanique.....	149 -
V.2.3	Système en fonctionnement galvanique.....	153 -
V.3	Valorisation du système : Anode à reformage interne d'une pile à combustible P.C.F.C (Protonic Conducting Fuel Cell) .....	156 -
V.3.1	Rappel du fonctionnement d'une P.C.F.C.....	156 -
V.3.2	Anode à reformage interne.....	157 -
V.4	Récupération et valorisation des nanofilaments.....	158 -
V.4.1	Récupération des nanofilaments.....	158 -
V.4.2	Valorisation des nanofilaments .....	158 -

Les différents résultats précédents permettent de valider le procédé de fabrication de la membrane de reformage. Cette dernière permet la production d'hydrogène à partir de méthane, sans émission de CO ni de CO<sub>2</sub>, en favorisant la séquestration du carbone sous forme de nanotubes. Cette membrane peut être élaborée à partir d'un squelette poreux d'YSZ recouvert de cérine, de silice, de zéolithe ou de nanodiamants, utilisés en tant que support de catalyse et de nickel, en tant que catalyseur. Pour des raisons de disponibilité de poudres, dans ce chapitre, on utilise uniquement les nanodiamants, comme support de catalyse de la membrane de reformage. Le choix du matériau pour l'étage de purification se tourne, quant à lui, vers la pérovskite de formule BaCe<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-α</sub>, notée BCY15, cette dernière correspondant au mieux aux critères de frittabilité et de conduction protonique nécessaires à notre application. L'objectif de ce paragraphe est donc d'étudier l'élaboration de la membrane de séparation par coulage en bandes, de démontrer la faisabilité d'un système unique regroupant les fonctions de production et de purification d'hydrogène et, enfin, d'aborder les éventuelles possibilités concernant la récupération et la valorisation des résidus carbonés formés au cours du reformage. Contrairement à YSZ, BCY15 est mis en forme par coulage en bandes en milieu organique. En effet, la basicité de BCY15 est incompatible avec l'utilisation d'un solvant aqueux, qui en favorise l'hydrolyse.

## V.1 Elaboration de la membrane de séparation

Comme indiqué dans le chapitre I, trois voies sont possibles pour élaborer la membrane de séparation suivant les propriétés de conduction électrique du BCY15. Si ce dernier est conducteur mixte (protonique – électronique), on peut travailler sur une membrane monophasée. Cependant, d'après la littérature (cf I.4.4)) et nos propres mesures, il apparaît que ce matériau ne présente pas de conduction électronique suffisamment élevée pour une telle application. Par conséquent, la seconde solution réside dans l'élaboration d'un cermet (CERamique – METal). La phase céramique, conductrice protonique, est constituée de BCY15. Le choix de la phase métallique, conductrice électronique, se porte vers le nickel qui constitue un compromis extrêmement intéressant en termes de conduction électronique, d'activité catalytique de la réaction d'oxydation de l'hydrogène aux températures visées, mais également de prix. Enfin, la dernière configuration possible est le mode galvanique, avec l'utilisation d'une membrane monophasée (BCY15) couplée à un générateur de tension extérieure. Ainsi, pour fabriquer les membranes de filtration des systèmes galvanique et non-galvanique, il est nécessaire de mettre en œuvre, respectivement, une membrane dense monophasée (BCY15) et biphasée (BCY15/Ni).

### V.1.1 Membrane de séparation monophasée

La composition des barbotines étudiées ainsi que les cycles de traitements thermiques adoptés, permettant l'élaboration de la membrane en BCY15, sont consignés respectivement dans le tableau V.1 et V.2. Le choix de ces paramètres s'est inspiré de l'étude de Costa *et al* [89], traitant de la mise en œuvre du BCY10 par coulage en bande. Etant donné le solvant utilisé pour la mise en œuvre du matériau, l'éthanol, le P.V.B et le P.E.G sont respectivement choisis comme liant et dispersant dans ces travaux.

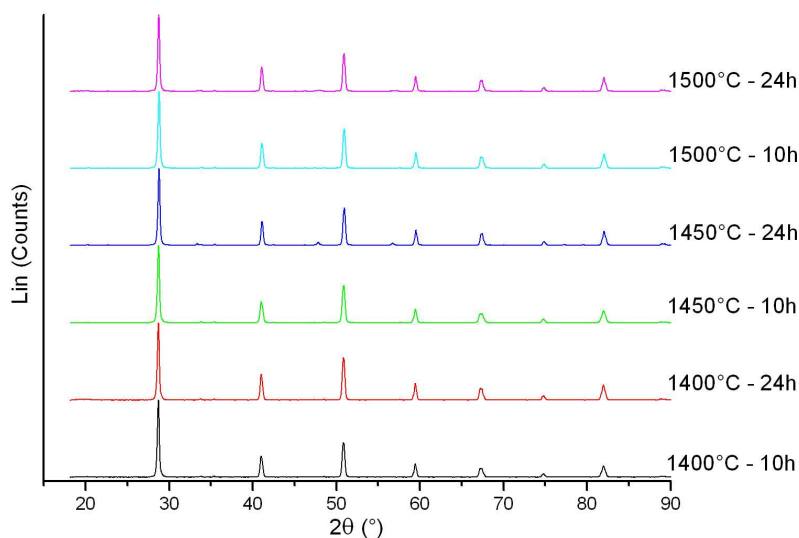
Constituants	BCY15	PVB	PEG	Ethanol
Barbotine A	6	0.6	3	5
Barbotine B	7	0.6	3	5

**Tab V.1 - Masse (en gramme) des constituants des barbotines étudiées**

Cycle de frittage	Température de frittage (°C)	Temps de frittage (h)
1	1400	10
2	1400	24
3	1450	10
4	1450	24
5	1500	10
6	1500	24

**Tab V.2** - Cycles de frittage pour les bandes de BCY15 (précédés d'un déliantage à 350°C pendant 2h)

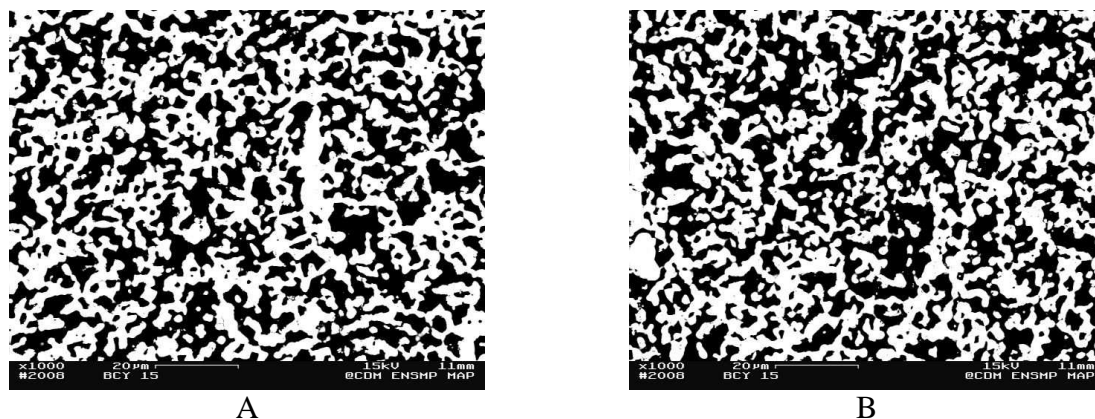
Les diffractogrammes, présentés sur la **Fig. V.1**, permettent de vérifier la stabilité chimique de ce matériau, sous forme de membrane, vis à vis de la température et de l'atmosphère de travail, au cours des différents traitements thermiques utilisés. Ainsi, aucune phase secondaire ne semble apparaître, hormis les pics de faibles intensités, déjà mentionnés dans le chapitre IV.



**Fig V.1** – D.R.X des membranes frittées de BCY15 en fonction du cycle de frittage

La microstructure des bandes observées en M.E.B en contraste d'électrons secondaires est présentée sur la **Fig. V.2**). Le tableau V.3 résume les porosités, estimées par analyse d'image, des membranes suivant le cycle de frittage. Ces résultats montrent qu'indépendamment de la composition de la barbotine et du cycle de frittage utilisés, les valeurs de porosité calculées sont relativement proches. On note cependant qu'un traitement de longue durée conduit à une meilleure densification, comme c'est aussi le cas pour une barbotine plus chargée en phase solide. Néanmoins, il est clair qu'on ne parvient pas à fritter suffisamment les bandes de BCY15 pour pouvoir obtenir une membrane imperméable à la diffusion des gaz. Au vu de ces résultats, il semble extrêmement difficile d'obtenir un objet dense avec la méthode de synthèse suivie, détaillée dans le chapitre IV, par coulage en bande sans une étape préalable de calandrage. En effet, les grains finaux, obtenus après coprécipitation et calcination, présentent des dimensions trop importantes et une morphologie en plaquette trop anisotrope pour un frittage efficace. Certes, lors de ces travaux, seulement deux compositions de barbotine sont testées ; l'optimisation de cette étape reste donc

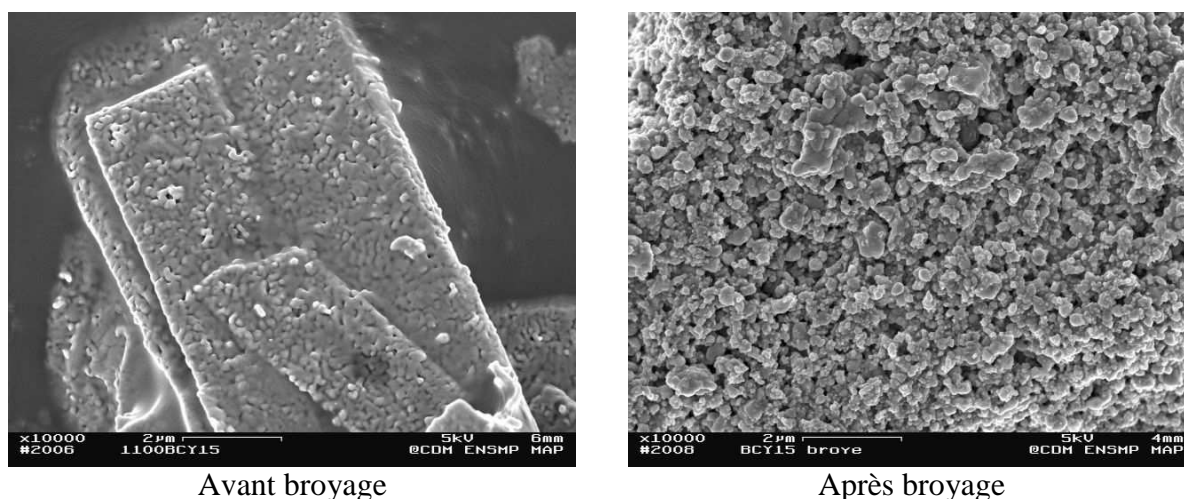
largement perfectible, mais il paraît aussi peu productif de consacrer du temps à des travaux qui pourraient, dans le meilleur des cas, permettre de diminuer de quelques points le taux de porosité final. Aussi, il est décidé d'adopter une poudre obtenue par coprécipitation qui, après calcination, subit un broyage mécanique en présence de billes de zircone dans de l'éthanol pendant 30 minutes. Cette poudre broyée est illustrée sur la **Fig. V.3**).



**Fig V.2** - Microstructures des membranes frittées de BCY15 : exemple du frittage à 1500°C pendant 24h

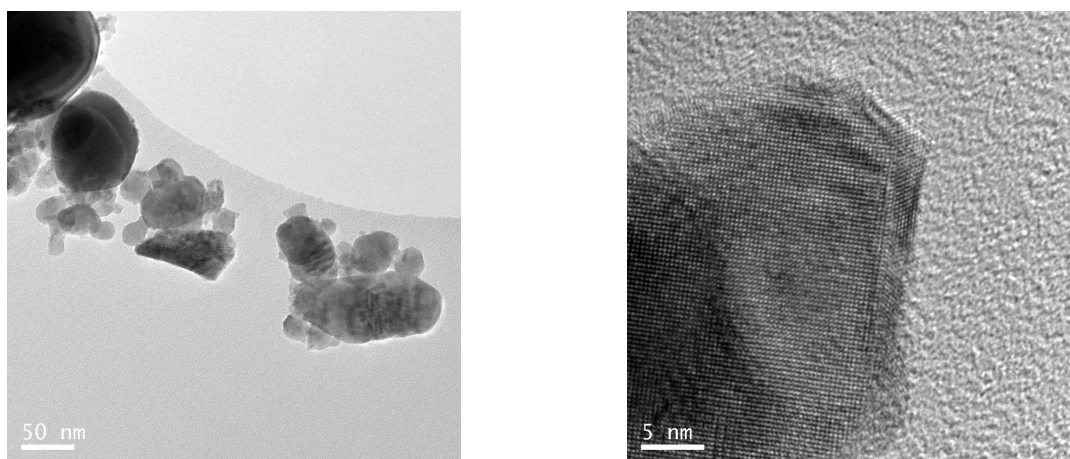
Cycle frittage	1		2		3		4		5		6	
barbotine	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Porosité (%)	45	44	40	40	46	40	43	41	48	44	40	39

**Tab V.3** - Estimation de la porosité des bandes de BCY15 en fonction de la composition des encres et le cycle de frittage

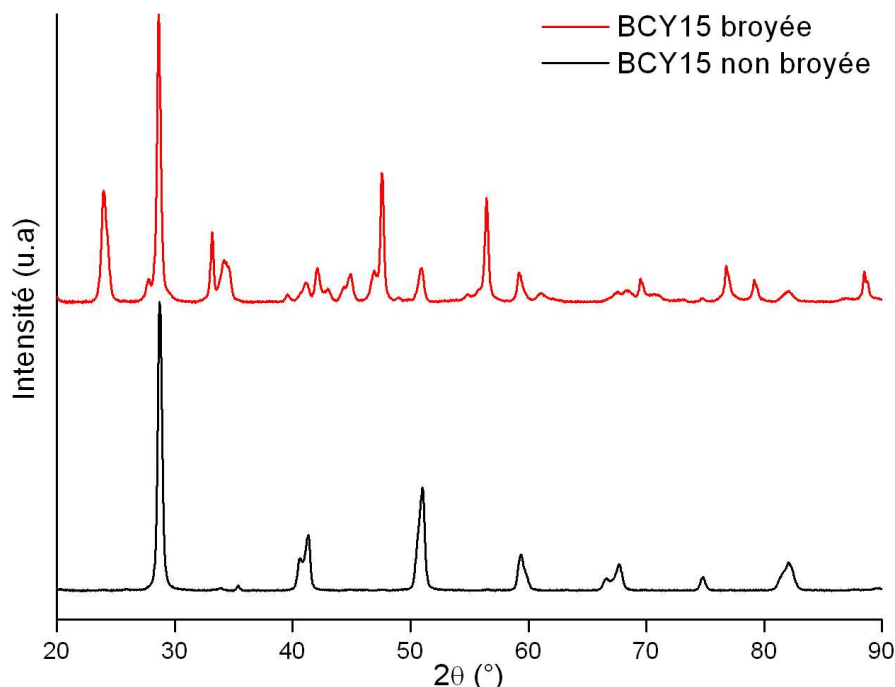


**Fig V.3** – BCY15 par co-précipitation, avant et après broyage

Le broyage permet de détruire les plaquettes de BCY15 obtenues par la méthode de coprécipitation avec l'oxalate d'ammonium. Avec un tel traitement mécanique, l'influence des différents paramètres, testés au cours du chapitre IV, sur la morphologie des poudres devient alors négligeable. La caractérisation microscopique en transmission du BCY15 nanométrique après broyage est représentée sur la **Fig. V.4**). La dispersion en taille de cette poudre est relativement importante, avec des grains dont les dimensions sont comprises entre 25nm et quelques centaines de nanomètres. On peut remarquer également la présence de grains avec des formes anguleuses, d'autres avec une morphologie plus arrondie.

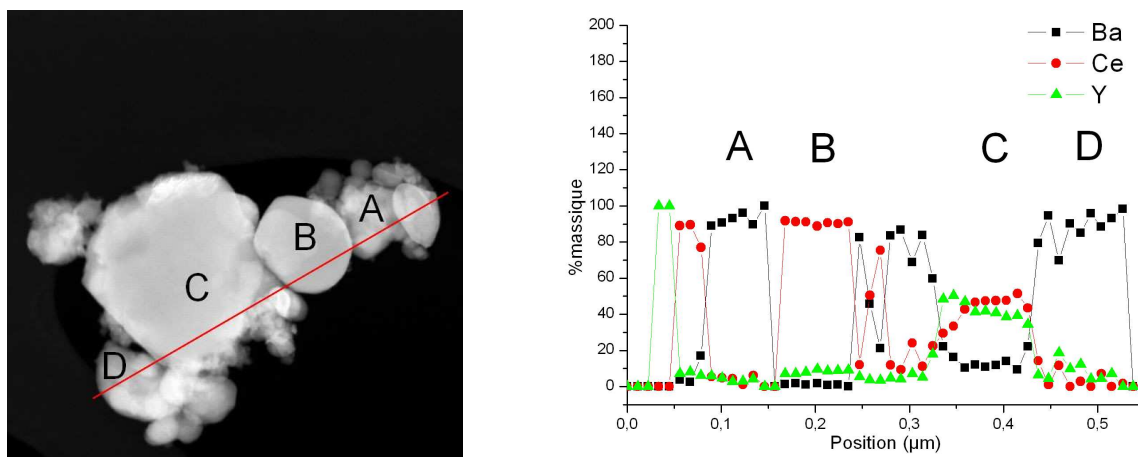


**Fig. V.4** – MET conventionnel (à gauche) et "Lattice Imaging" (à droite) de BCY15 broyé



**Fig. V.5** – Comparaison des D.R.X du BCY15 broyé et non broyé

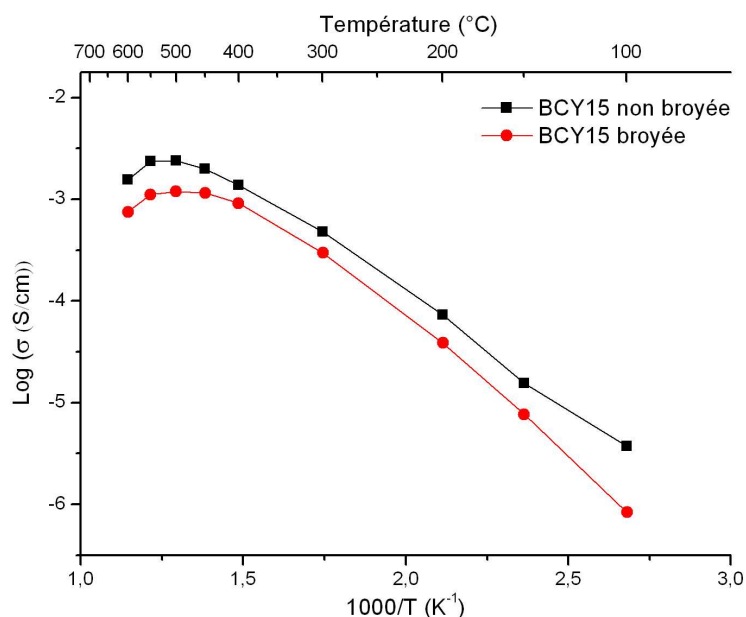




**Fig. V.6** – Analyse E.D.X du BCY15 broyée

Les Diffractogrammes de R.X, comparatifs de la poudre de BCY15 broyée et non broyée, enregistrés une semaine après calcination, ainsi que l'étude en E.D.X effectuée au M.E.T sur la poudre nanométrique, sont respectivement illustrés sur les **Fig. V.5)** et **V.6)**. Les résultats montrent que la poudre broyée, sous l'effet de son importante surface spécifique, se dégrade très rapidement au contact de l'air ambiant. Ainsi, son diffractogramme, à température ambiante, fait apparaître majoritairement des pics correspondant aux phases  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\alpha}$  et  $BaCO_3$ , et non pas à la phase pérovskite. L'analyse X en M.E.T effectuée sur quatre grains (A, B, C et D) confirme ce résultat. En effet, en aucun d'entre eux n'est révélée une composition chimique proche de BCY15, mais plutôt celle du mélange décrit précédemment. Néanmoins, la dégradation de ce matériau ne constitue pas un réel problème, dans la mesure où, lors du frittage, ces deux composés réagissent entre eux pour, de nouveau, former la phase pérovskite. Ainsi, dans le cas de la préparation des pastilles pour la caractérisation par spectroscopie d'impédance, l'échantillon, récupéré après pressage du mélange de la poudre nanométrique et frittage, redevient du BCY15. En effet, dans cette configuration, ce matériau présente une surface en contact avec l'air ambiant nettement moins élevée, la cinétique de dégradation de la pérovskite est donc extrêmement ralentie et limite les effets d'une éventuelle décomposition. Ainsi, il est possible d'estimer l'impact d'une étape de broyage sur les performances électriques de ce matériau et de comparer avec un échantillon ne subissant pas ce traitement mécanique, comme représenté sur la **Fig. V.7)**.





**Fig. V.7** – Comparaison des performances électriques du BCY15 broyé et non broyé

Les comportements électriques de ces deux matériaux en fonction de la température suivent une évolution similaire. Cependant, ces résultats montrent également que les performances enregistrées, pour l'échantillon préparé à partir de poudre broyée, sont sensiblement inférieures à celles obtenues à partir de la poudre non broyée. Cette différence de conductivité ne peut pas être imputée à un ajout de résistance due à la porosité plus importante d'une des pastilles, comme le montre le tableau V.4. En effet, les densités relatives mesurées indiquent une valeur identique de 95%. La différence de conductivité électrique trouve son origine dans une résistance totale plus importante, qui peut avoir deux explications. On peut penser que, dans l'échantillon obtenu avec la poudre broyée, la résistance aux moyennes fréquences est plus importante à cause de la présence plus élevée de joints de grains. On peut également mettre en avant, le phénomène de coalescence de grains qui est plus aisé avec les grains nanométriques, conduisant à la formation de grains de taille plus conséquente et donc d'une résistance aux hautes fréquences également plus importante. On peut noter, à titre indicatif, à 550°C, la conductivité dans le cas du BCY15 non broyée et broyée est respectivement de 3 et 5 mS/cm.

	BCY15 avant broyage	BCY15 après broyage
Densité relative (%)	95	95

**Tab. V.4** – Comparaison de la densité relative avant et après un broyage mécanique

L'évaluation de la densité relative de ces deux échantillons indique également qu'avec une étape de pressage à froid et un cycle de frittage sévère (1500°C – 48h), il est inutile de travailler avec de la poudre broyée. Cependant, cet aspect est difficilement extrapolable au coulage en bande et co-frittage pour deux raisons : les bandes ne subissent pas d'étape de calandrage, qui serait analogue au pressage à froid pour les pastilles ; de plus, les traitements thermiques suivis ici sont incompatibles avec un co-frittage des deux membranes, une porosité résiduelle importante dans la membrane de reformage étant essentielle. Les différentes compositions de barbotines testées en utilisant la poudre nanométrique sont exposées dans le tableau V.5.

Constituants	BCY15 broyée	BCY15 non broyée	PVB	PEG	Ethanol
Barbotine A	6	0	0.4	0.2	5
Barbotine B	3	0	0.4	0.2	2
Barbotine C	2	1	0.4	0.2	2
Barbotine D	1	2	0.4	0.2	2

**Tab. V.5** – Masse des constituants (en gramme) des barbotines étudiées

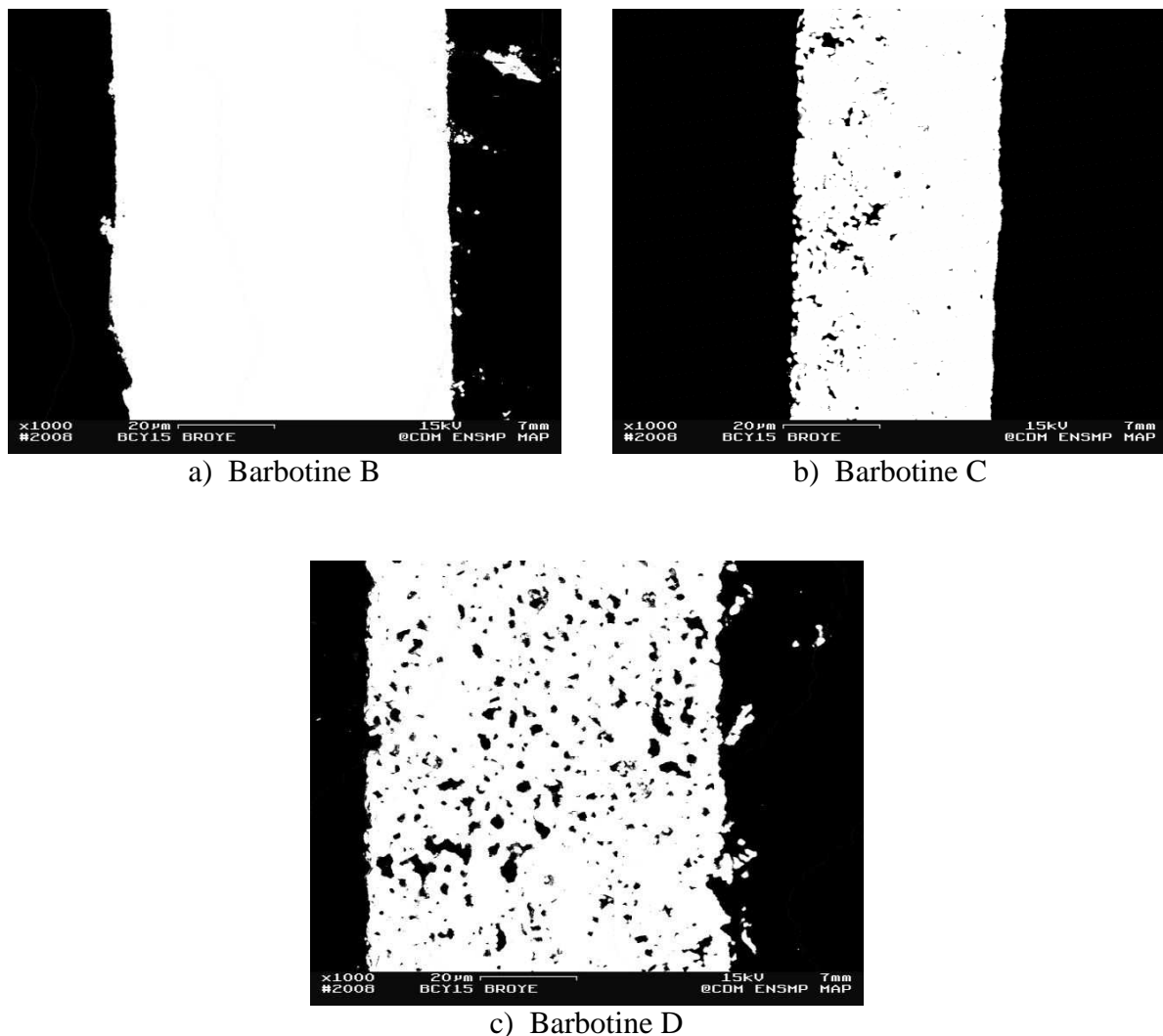
La barbotine A reprend la même composition que celle utilisée comprenant de la poudre non broyée. L'encre est relativement facile à couler ; en revanche, au cours du séchage, de nombreuses craquelures apparaissent et confèrent à la bande un aspect pulvérulent, la rendant inutilisable. Ce comportement est caractéristique d'un défaut de liant. En effet, le fait d'utiliser des poudres broyées augmente considérablement la surface à recouvrir par le liant, dont la quantité se trouve ici beaucoup trop faible. Par conséquent, une barbotine est préparée en diminuant drastiquement la charge en poudre de céramique broyée (barbotine B). On teste également l'influence de la proportion de poudre broyée par rapport à celle non broyée, en réalisant une barbotine dont la charge solide est un mélange des deux poudres, sur la densification obtenue en fin de frittage (barbotines C et D). En effet, l'utilisation du BCY15 nanométrique est néfaste dans la mesure où, comme il est indiqué sur la **Fig. V.7**), elle conduit à la diminution des propriétés électriques. Par conséquent, sa proportion au sein de la barbotine doit être limitée au maximum, tant que celle-ci est suffisante pour obtenir une densité suffisamment élevée de la pastille après frittage. Les cycles de frittage adoptés et les résultats de l'estimation de la porosité correspondant à chaque barbotine en fonction du traitement thermique sont consignés respectivement dans les tableaux V.6. V.7.

Cycle de frittage	Température de frittage (°C)	Temps de frittage (h)
1	1300	10
2	1300	24
3	1400	10
4	1400	24

**Tab. V.6** – Cycles de frittage pour les bandes de BCY15 broyée / non broyée

Ces résultats montrent l'influence extrêmement importante de la taille et de la morphologie des grains sur ce procédé d'élaboration. Ainsi, à cycle de frittage équivalent, la bande gagne entre 30 et 40 points de densité entre une poudre brute et une préalablement broyée. Aussi, l'utilisation d'une poudre de dimensions nanométriques, grâce à sa surface spécifique plus élevée, permet aisément de densifier une bande obtenue par coulage. Les différentes compositions utilisées confirment le rôle de la morphologie de la poudre de départ. En effet, plus l'encre contient du BCY15 brut, plus la porosité est importante comme le montre les **Fig. V.8) a), b) et c)**. On peut souligner le manque de stabilité de la barbotine C, préparée à partir des deux types de BCY15, qui conduit très clairement, à un gradient de porosité au sein de la bande après frittage. Ce gradient a tendance à s'atténuer avec l'augmentation de la charge de BCY15 non broyé introduite au sein de l'encre. Les estimations de porosité permettent également de mettre en évidence que la température et la durée du cycle de frittage, nécessaire pour obtenir un objet dense, sont très nettement

diminuées par rapport au frittage de la poudre non broyée. Cet aspect est très important, dans la mesure où il permet d'envisager la possibilité d'un co-frittage avec une membrane poreuse et de réaliser des économies énergétiques au niveau du procédé. Enfin, ces résultats montrent que l'utilisation du BCY15 nanométrique est primordiale pour élaborer une membrane de séparation imperméable aux gaz issus du reformage, en dépit de la diminution de la conductivité électrique correspondante. En conclusion, l'élaboration de la membrane monophasée par coulage en bande s'effectue uniquement avec du BCY15 broyé et un cycle de frittage de 10h à 1300°C.



**Fig V.8 - Microstructures des membranes frittées de BCY15 à 1400°C pendant 24h**

Cycle frittage	1			2			3			4		
Barbotine	B	C	D	B	C	D	B	C	D	B	C	D
Porosité (%)	<1	6	17	<1	5	11	<1	3	12	<1	1	11

**Tab. V.7 – Estimation de la porosité des bandes de BCY15 en fonction de cycle de frittage**

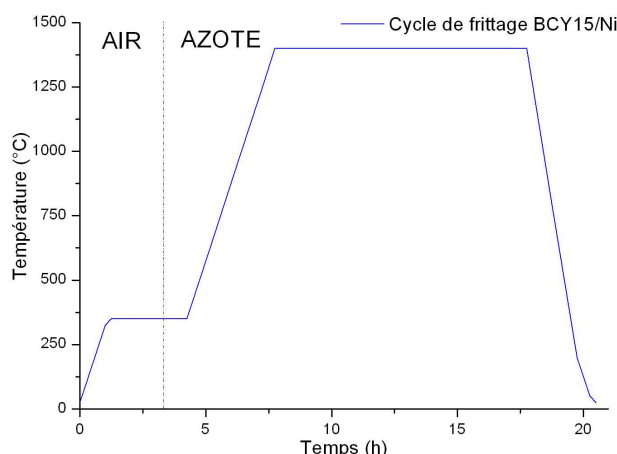
### V.1.2 Membrane de séparation biphasée

Dans l'optique d'un fonctionnement non-galvanique de la membrane de séparation, un cermet BCY15/Ni dense doit être préparé par coulage en bande. Le nickel utilisé est fourni par la société Sigma - Aldrich. Les compositions des barbotines testées sont consignées dans le tableau V.8.

Constituants	BCY15 broyée	Ni	PVB	PEG	Ethanol
Barbotine A	1.5	1.5	0.4	0.2	2
Barbotine B	2	1	0.4	0.2	2

**Tab. V.8** – Masse des constituants (en gramme) des barbotines étudiées

Le cycle de frittage, 1300°C pendant 10h, adopté ici, est relativement similaire à celui qui est suivi pour la membrane à nanodiamants, comme illustré sur la **Fig. V.9**). En effet, un changement d'atmosphère de travail est nécessaire au cours de la montée en température ; elle est oxydante jusqu'à 350°C afin d'éliminer les produits organiques introduits dans la barbotine, et neutre ensuite pour conserver le nickel sous sa forme métallique.

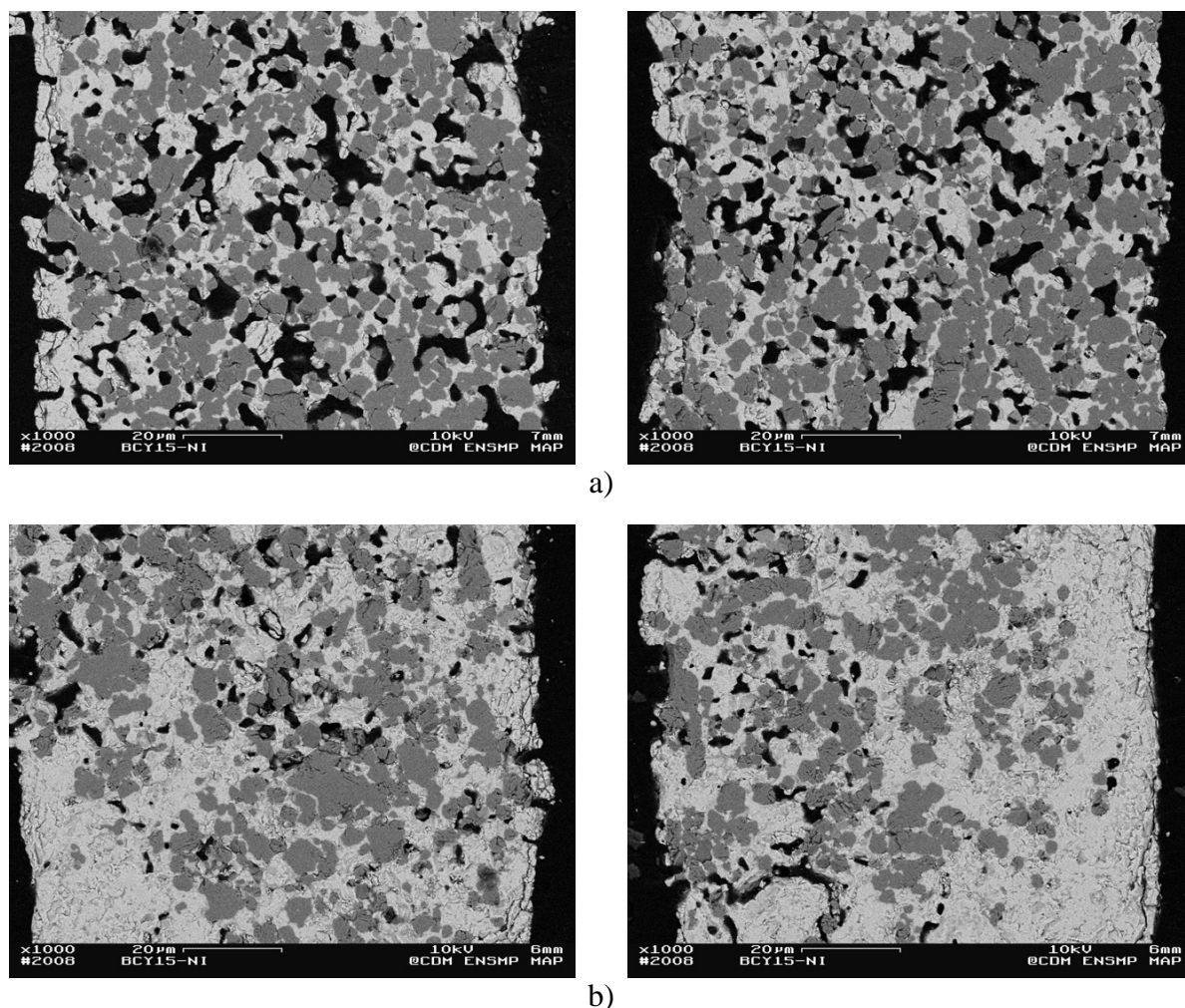


**Fig. V.9** – Cycle de frittage des membranes BCY15/Ni

Les **Fig. V.10 a) et b)** représentent les photographies M.E.B d'une coupe polie des membranes obtenues, après frittage, avec les deux types de barbotines. Le tableau V.9 consigne les estimations des fractions surfaciques de chaque phase présente dans cette membrane. La barbotine A est trop chargée en nickel métallique (50%) par rapport au BCY15 (34%). Cette proportion est d'autant plus inadaptée que, dans le cas d'une membrane totalement dense, après frittage, avec cette composition de barbotine, la fraction surfacique en nickel serait alors de 60% contre 40% pour le BCY15. La percolation de cette dernière phase sera certainement assurée, si on considère les grains de BCY15 comme étant plus ou moins sphérique, cependant, la densité de points triples restera probablement optimisable. De plus, la porosité résiduelle dans cet échantillon, 15%, est trop importante pour empêcher le passage des gaz. Ce défaut de densification du frittage est la conséquence d'une trop grande quantité de plaquettes de BCY15 non broyées. La barbotine B, en revanche, semble plus adaptée, avec une quantité de pérovskite broyée introduite plus importante, les fractions surfaciques des deux phases BCY15 et Ni étant alors très proches (45% et 48%). La plus forte proportion en poudre broyée exacerbe l'activation du frittage par un effet de diffusion accélérée par les faibles rayons de courbure des grains.



Les pores apparaissent concentrés préférentiellement dans les zones riches en métal, ce qui soulève la question du coefficient de dilatation thermique relativement important du Ni, ainsi que son aptitude à coalescer aux températures de frittage. Cependant, cette porosité n'est pas suffisante pour rendre la membrane perméable aux gaz ; elle peut en revanche, diminuer les propriétés mécaniques de la bande. On peut remarquer la présence d'un gradient de porosité qui semble correspondre à un gradient de concentration de la phase métallique. Ce phénomène peut avoir comme origine une instabilité du nickel dans la barbotine ; en effet, les grains des poudres de Ni et de BCY15 ne présentent pas la même morphologie, la même densité et le même comportement électrostatique vis à vis du dispersant, et n'adoptent donc pas le même comportement vis à vis de la gravité, qui conduit à une sédimentation différentielle des deux poudres lors du dépôt et du séchage de l'encre. Ainsi, au vu de ces clichés M.E.B, il n'est pas possible de conclure définitivement sur la percolation ou non de cette phase métallique, au sein de la bande, au contraire du BCY15. La taille de grains de ce dernier se situe aux alentours de la centaine de nanomètres, alors que celle de la poudre métallique utilisée se situe aux alentours de 3 microns.



**Fig. V.10** – Membranes BCY15/Ni, après frittage, obtenues avec les barbotines A a) et B b)

	BCY15 (%)	Ni (%)	Porosité (%)
Barbotine A	34	50	15
Barbotine B	45	48	7

**Tab. V.9** – Estimation des fractions surfaciques des trois phases au sein de la membrane de séparation

## V.2 Couplage des étages de reformage et de filtration

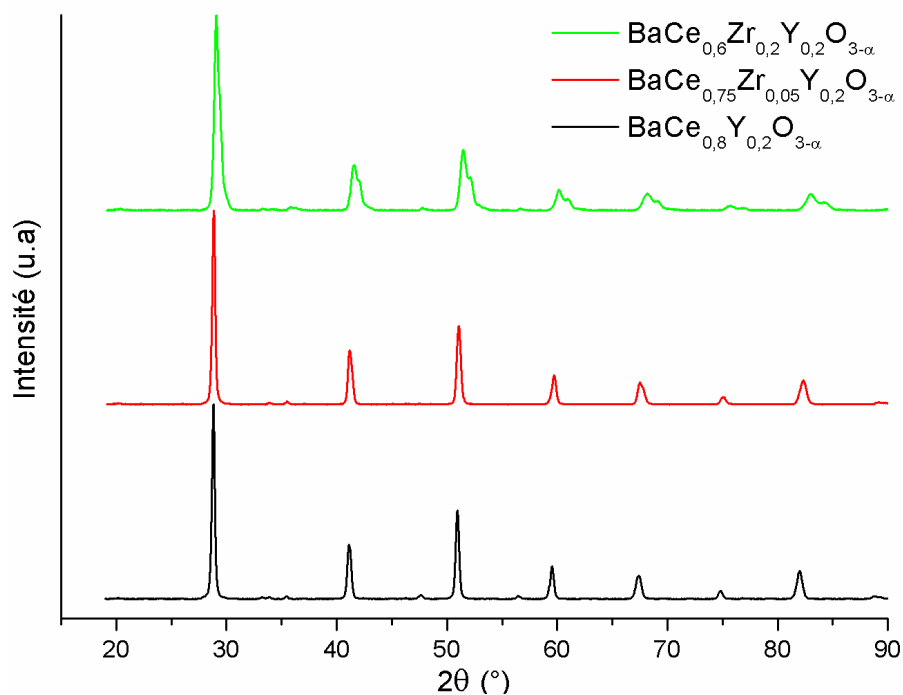
A ce stade de l'étude, les deux étages du système sont indépendants et théoriquement opérationnels. Un des objectifs fixés au début de cette étude, dans un souci de diminution d'encombrement et d'économie d'énergie, est de coupler intimement ces deux membranes. Ce paragraphe est donc dédié à l'étude d'un procédé d'élaboration permettant ce couplage, à savoir : le co-coulage et le co-frittage. Le problème majeur, lié au co-frittage de couches de nature et de densité différentes, réside dans le contrôle du retrait différentiel, qui se déroule durant le traitement thermique et qui correspond à la densification de chacune des couches. Celui-ci dépend de la composition de l'encre en produits organiques qui sont éliminés au cours du cycle thermique, de son rapport solide/liquide, mais également de la taille et de la morphologie des particules. Afin de réussir le co-frittage, il est nécessaire d'adapter la composition des barbotines selon trois critères :

- la microstructure visée ;
- la stabilité de la barbotine ;
- la concordance de retraits entre les différentes bandes à fritter.

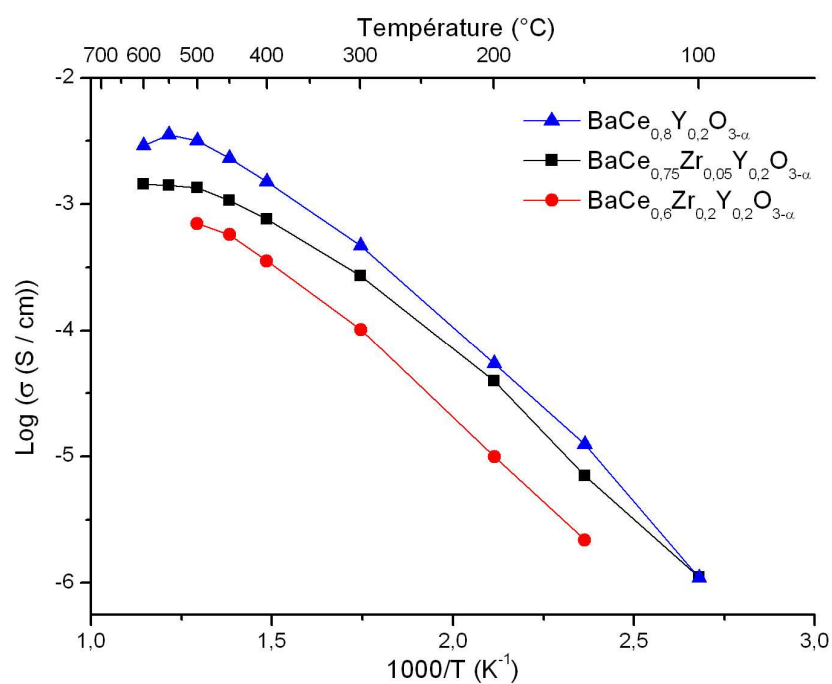
### V.2.1 Co-frittage de membranes en YSZ et en BCY15

La problématique d'un co-frittage entre un matériau en oxyde de zirconium et une pérovskite de type cérate de baryum est déjà évoquée dans le chapitre II, dans le cadre de la description du protocole à adopter pour fritter les céramiques de la famille des  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$ . Ainsi, une pollution par diffusion du zirconium sur les sites du cérium peut apparaître. Afin de cerner les effets de cette diffusion sur les propriétés électriques de ces matériaux, les pérovskites  $\text{BaCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  et  $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ , sont synthétisés par coprécipitation.  $\text{ZrCl}_2$  est introduit dans le réacteur afin que les ions  $\text{Zr}^{2+}$  puissent précipiter avec les ions oxalates. La comparaison des D.R.X du BCY20 avec le  $\text{BaCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  et le  $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ , est représentée sur la **Fig. V.11**). L'insertion de zirconium dans la structure pérovskite entraîne un léger décalage des pics vers les grands angles. A partir d'un certain taux de substitution, on observe le dédoublement de pics correspondant à l'apparition d'une seconde phase de type  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ . Cette dernière est néfaste dans la mesure où, selon les données fournies dans la littérature [39], elle est sensiblement moins performante électriquement que les  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  et nettement plus difficile à densifier. La caractérisation par spectroscopie d'impédance de ces échantillons est représentée sur la **Fig. V.12**). Il apparaît qu'à une température fixée, plus la substitution en zirconium est importante, plus la conductivité électrique diminue. Ainsi, à 500°C, la conductivité est divisée par un facteur 5 pour une substitution de l'ordre de 20%. De plus, à partir d'une insertion en zirconium de 35%, on peut remarquer qu'il devient impossible de fritter des pastilles avec un cycle thermique à 1500°C pendant 48h. Par conséquent, l'utilisation d'un squelette poreux en YSZ pour l'élaboration de la membrane de reformage est à proscrire. Il convient donc de trouver un autre matériau qui soit compatible chimiquement et ne présente donc pas de réactivité avec le BCY15 afin de pouvoir coupler ces deux étages.





**Fig. V.11** – Evolution des D.R.X avec la substitution en zirconium



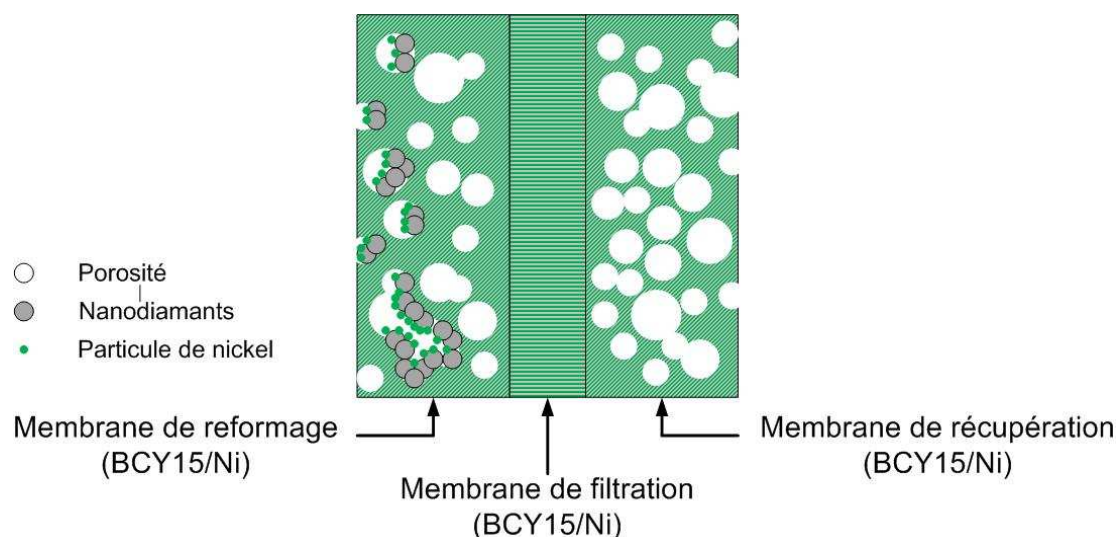
**Fig. V.12** – Evolution des performances électriques avec la substitution en zirconium

### V.2.2 Système en fonctionnement non-galvanique

Le premier système étudié fonctionne de manière non-galvanique, avec l'utilisation d'une membrane de séparation élaborée à partir d'un cermet dense de BCY15/Ni, ce dernier devenant alors un conducteur mixte proton-électron. On peut donc co-fritter cette membrane de filtration avec un cermet identique poreux, servant d'ossature pour la membrane de reformage, sans risque de pollution et ainsi éviter l'altération des performances électrochimiques de l'étage de séparation. De plus, en couplant ces deux membranes, on augmente également le nombre de points triples, siège de la réaction d'oxydation de l'hydrogène, par la juxtaposition des pores de la membrane de reformage avec les phases Ni et BCY15 émergentes à la surface de la membrane de filtration. Ainsi, avec cet assemblage de deux bandes et en procédant de la même manière que pour la membrane en YSZ, à savoir imprégnation du cermet poreux par une suspension de nanodiamants, puis par une suspension de  $\text{NiCl}_2$ , suivies par une étape de réduction, on peut obtenir le système de production et de purification désiré.

Ainsi, le méthane peut venir réagir sur le nickel présent sur le dépôt de nanodiamants dans la porosité de la membrane de reformage, mais également à la surface libre du cermet. L'hydrogène, produit par la réaction de craquage, réagit sur les points triples à la surface libre de la porosité de la membrane de reformage, mais aussi sur ceux qui sont présents à la jonction des deux membranes. Les protons et les électrons ainsi créés peuvent ensuite se réassocier sur les points triples situés de l'autre côté de la membrane de séparation. De la même manière que précédemment, afin d'augmenter la densité de points triples pour la recombinaison de l'hydrogène, on peut coupler une troisième membrane poreuse, dite de récupération, qui est élaborée toujours à partir du même cermet.

La difficulté dans l'élaboration de cette configuration réside dans le co-frittage de trois bandes qui présentent des microstructures différentes (poreuse-dense-poreuse) mais qui présentent néanmoins les mêmes phases chimiques. Pour atteindre cet objectif, on peut notamment jouer sur les proportions en matière organique (liant, dispersant voire porogène) par rapport à la poudre céramique introduite dans la barbotine. On peut également modifier la nature des précurseurs de nickel utilisés pour la composition des encres. En effet, le cermet qui constitue la membrane de séparation est élaboré à partir de nickel-métal ; en revanche, celui qui est utilisé pour les membranes de reformage et de récupération est obtenu à partir d'oxyde de nickel. Ce dernier, grâce à un traitement thermique adéquat, est ensuite réduit ; la variation de volume induit permet ainsi d'augmenter la porosité résiduelle interne à ces étages ; l'utilisation de NiO plutôt que Ni pour le frittage des membranes externes permet aussi d'escamoter en partie les problèmes de retrait des bandes lors du traitement. On peut également jouer sur la morphologie de la poudre de BCY15 de départ. Ainsi, dans l'optique d'obtenir une membrane dense, on peut utiliser de la poudre de la pérovskite préalablement broyée. En revanche, pour maintenir une porosité suffisamment importante dans la membrane de reformage, on introduit du BCY15 non broyé dans la barbotine. Le schéma présenté sur la **Fig. V.13**) résume la géométrie du système non galvanique. L'aspect à peu près symétrique de celui-ci autorise la compensation des déformations tri-axiales d'un côté par des déformations opposées de l'autre côté, et donc d'aboutir à une tri-couche plane. Les compositions de barbotines qui sont adoptées pour l'élaboration de cette configuration sont résumées dans le tableau V.10.

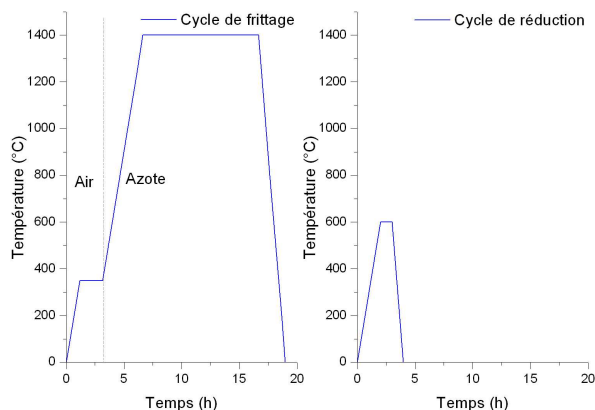


**Fig. V.13** – *Système en fonctionnement non-galvanique*

Constituants	BCY15 Broyée	BCY15 Non Broyée	NiO	Ni	PVB	PEG	Ethanol	Glycérol
Membrane reformage	0	2.5	2.7	0	2	0.7	4.5	0.45
Membrane récupération	0	2.5	2.7	0	2	0.7	4.5	0.45
Membrane filtration	2	0	0	1	0.4	0.2	2	0

**Tab. V.10** – *Masse des constituants (en gramme) des barbotines étudiées*

Les membranes sont coulées approximativement à 500 $\mu$ m, puis empilées ; après évaporation totale de l'éthanol, elles sont co-frittées à 1400°C pendant 10h avec un changement d'atmosphère en cours de la montée en température. Ce cycle thermique est choisi en se basant sur les résultats précédents qui montrent qu'un traitement à 1300°C pendant 10h est insuffisant pour obtenir une membrane de BCY15/Ni dense. La membrane de reformage est ensuite imprégnée par la suspension à 100g/L de nanodiamants, puis par la solution à 1L/mol de NiCl<sub>2</sub>. Le système subit ensuite une étape de réduction à 600°C pendant 1h. Les deux traitements thermiques sont donnés sur la **Fig. V.14**). La **Fig. V.15**) présente les micrographies obtenues après frittage : **a**), **b**) et **c**) et après traitement sous méthane : **d**) et **e**). Les estimations sur la fraction surfacique de chaque phase présente sont exposées dans le tableau V.11.



**Fig. V.14** – *Traitements thermiques utilisés pour élaborer le système non-galvanique*

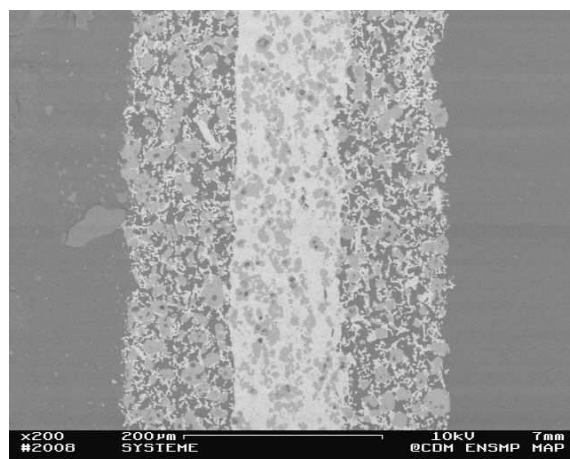
	BCY15 (%)	Ni (%)	Porosité (%)
Membrane de reformage/récupération	20	38	42
Membrane de filtration	50	48	2

**Tab. V.11** – *Estimation des fractions surfaciques des trois phases au sein de la membrane de séparation*

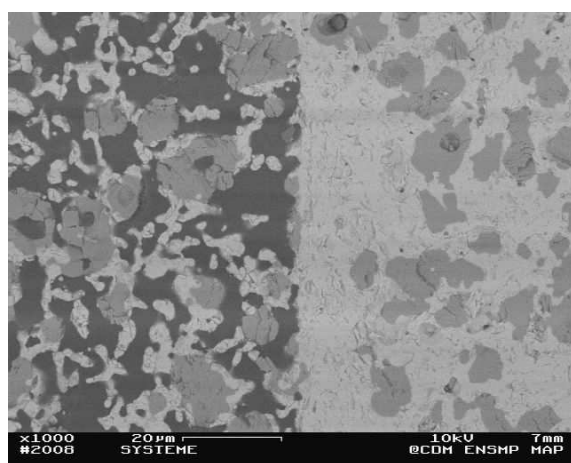
L'augmentation de la température du cycle de frittage permet d'obtenir une membrane de séparation totalement dense. Les estimations des fractions surfaciques, quasiment égales, entre BCY15 et Ni confirment que le rapport des masses utilisées pour la composition de la barbotine est très satisfaisant. Cependant, ces clichés soulèvent toujours la question de la percolation de la phase métallique. Cette incertitude pourrait être levée avec une étude morphologique poussée et/ou une mesure de résistivité électrique de la membrane de filtration.

Concernant les membranes de reformage et de récupération, en première approximation, les fractions surfaciques de chacune des phases en présence doivent être proches de 33%. Lorsque ce pourcentage est atteint, on peut alors considérer que la composition de l'encre est optimisée. Or, la composition testée ne parvient pas à cet objectif et apparaît déficiente en charge de pérovskite, soulevant, de nouveau, le problème de la percolation. De plus, au vu de l'estimation de la porosité, les différents produits organiques utilisés (liant, plastifiant) durant la préparation de la barbotine doivent probablement se trouver en excès. Enfin, sous l'effet de la réduction sous  $H_2/Ar$ , la fraction surfacique de la phase nickélique diminue, ce qui augmente par conséquent celle de la porosité résiduelle, signifiant que la quantité introduite d'oxyde de nickel dans la barbotine est trop importante. Cependant, cette composition est intéressante, dans la mesure où elle autorise le co-frittage avec une bande de type BCY15/Ni qui a vocation à devenir dense. En outre, on ne distingue pas de microfissuration, ni de phénomène de délaminage dus à une différence de retrait trop importante entre les trois bandes au cours du frittage, ce qui est un point extrêmement positif du procédé. Ainsi, afin d'améliorer la percolation de la phase pérovskite tout en diminuant la porosité et éviter les problèmes de retrait, il convient de trouver un compromis pour la quantité de liant et de plastifiant de la barbotine.

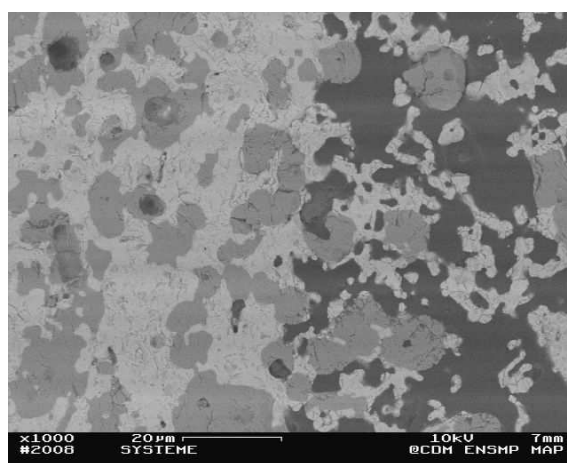
Le passage d'un flux de méthane sur ce système imprégné de nanodiamants et de nickel, porté en température, conduit instantanément à la formation nanotubes de carbone, et par conséquent à la production d'hydrogène. D'après les observations effectuées, le support de catalyse et le catalyseur utilisés sont localisés majoritairement à la surface libre externe de la membrane de reformage au cours de l'imprégnation, laissant les points triples à la surface des pores non affectés et disponibles pour l'oxydation de l'hydrogène.



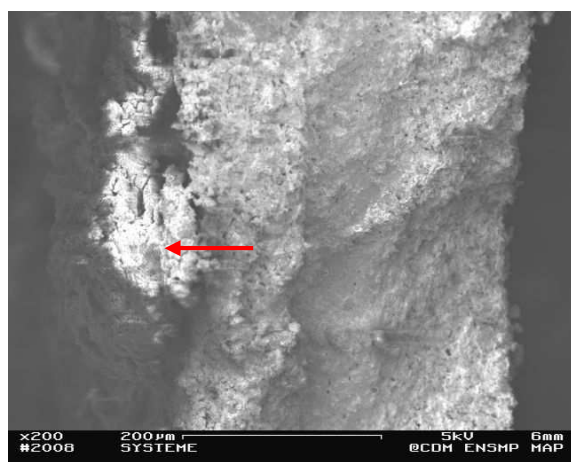
a)



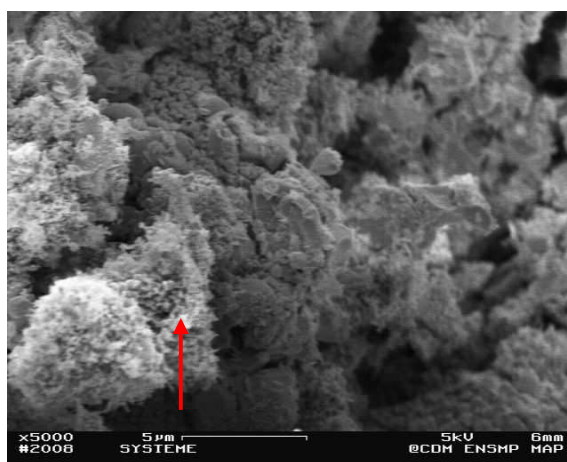
b)



c)



d)



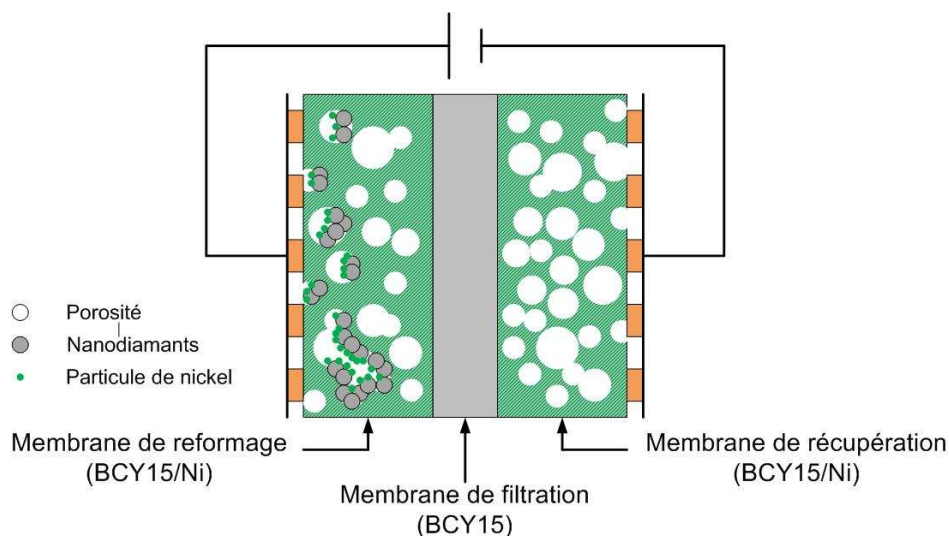
e)

**Fig. V.15** – Coupes polies du système non-galvanique, a), b) et c)  
Clichés après passage du méthane d) et e)

Phase avec le contraste le plus foncé : pores  
Phase avec le contraste intermédiaire : Ni  
Phase avec le contraste le plus claire : BCY15  
Flèches rouges : nanotubes de carbone



### V.2.3 Système en fonctionnement galvanique



**Fig. V.16** – *Système en fonctionnement galvanique*

Le second système doit être couplé à un générateur de tension pour un fonctionnement comme pompe à hydrogène. L'étage de séparation, dans cette configuration, est élaboré uniquement à partir de BCY15. Le matériau du squelette poreux qui est adopté pour les deux autres membranes est de nouveau le cermet BCY15/Ni. Les électrodes du générateur, se présentant sous forme de grilles, et étant de ce fait perméables au passage de gaz, sont placées sur les faces libres des membranes de reformage et de récupération. La membrane de reformage est là encore imprégnée par une suspension de nanodiamants, puis par une solution de  $\text{NiCl}_2$ , puis le système est réduit sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  le système. De la même manière que dans la configuration précédente, le méthane réagit sur les particules de nickel à la surface du dépôt de nanodiamants. Les protons migrent, via la phase pérovskite de la membrane de reformage vers la membrane de récupération. Les électrons, via le nickel, se déplacent jusqu'à l'électrode et sont transportés, par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur, vers la phase nickel de la membrane de récupération, pour ensuite se réassocier avec les protons et former l'hydrogène. La tension appliquée permet de forcer la réaction de dissociation de l'hydrogène en protons et en électrons, mais assure également le transfert de ces derniers vers la membrane de récupération. Le schéma présenté sur la **Fig. V.16** illustre cette configuration. Les compositions des barbotines adoptées pour l'élaboration de ce système sont résumées dans le tableau V.12.

Constituants	BCY15 Broyée	BCY15 Non Broyée	NiO	PVB	PEG	Ethanol	Glycérol
Membrane reformage	0	2.5	2.7	2	0.7	4.5	0.45
Membrane récupération	3	0	0	0.4	0.2	2	0

**Tab. V.12** – *Masse des constituants (en grammes) des barbotines étudiées*

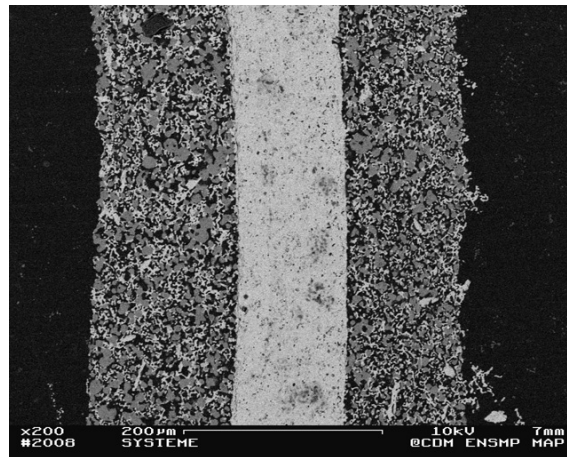


L'étape de coulage en bandes du système galvanique est identique à celle présentée dans le paragraphe V.2.2. En revanche, le co-frittage se déroule à 1300°C pendant 10h. Les **Fig.V.17) a), b) et c)** représentent les coupes polies obtenues après ces deux étapes. Le tableau V.13 consigne les estimations mesurées des fractions surfaciques de chaque phase. Chaque bande obtenue possède une épaisseur de l'ordre de 100nm. Etant donné que les compositions des barbotines pour les membranes de reformage et de récupération sont identiques à celles du système non-galvanique, on retrouve les mêmes avantages et inconvénients développés dans le paragraphe précédent, malgré un cycle de frittage moins sévère. On peut, cependant remarquer, dans un premier temps, que la membrane de séparation apparaît totalement dense, au vu de la porosité légèrement surestimée, 8%, en raison de la prise en compte avérée de l'arrachage de grains au cours du polissage. Sur la **Fig. V.17. b)**,

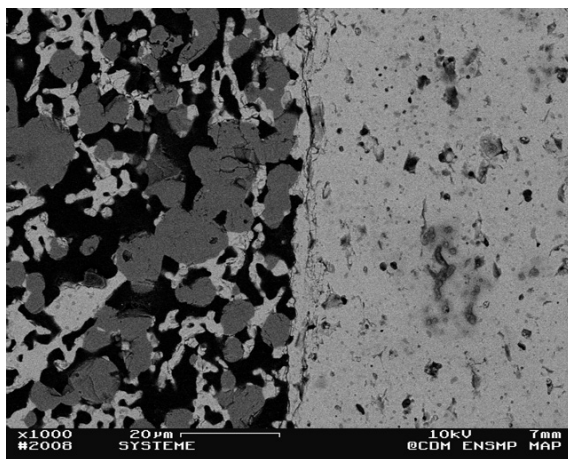
	BCY15 (%)	Ni (%)	Porosité (%)
Membrane de reformage/récupération	20	38	42
Membrane de filtration	92	0	8

**Tab. V.13** – *Estimation des fractions surfaciques des trois phases au sein de la membrane de séparation*

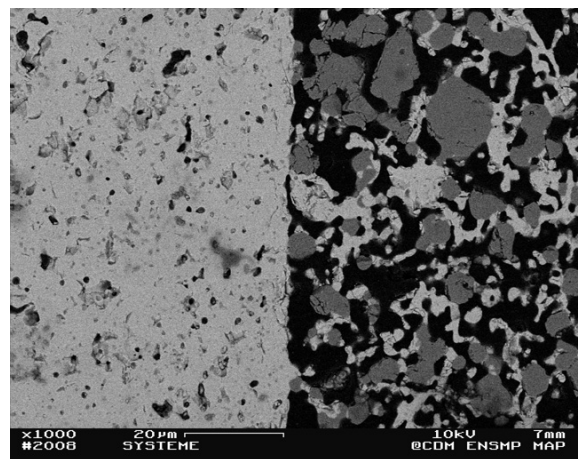
Ce dernier est ensuite soumis à un flux de méthane à 600°C ; les **Fig V.17.d) et e)** illustrent les résultats obtenus. On observe, de nouveau, la croissance instantanée de filaments de carbone à la surface de la membrane de reformage. On ne les détecte pas au sein de la porosité, ce qui préserve de nouveau la densité de points triples présents au sein de la membrane de reformage.



a)



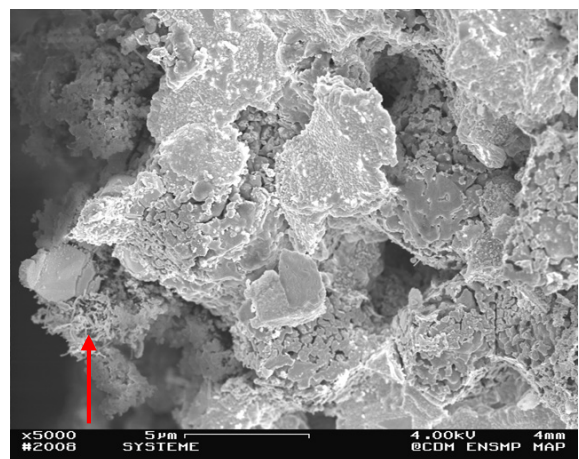
b)



c)



d)



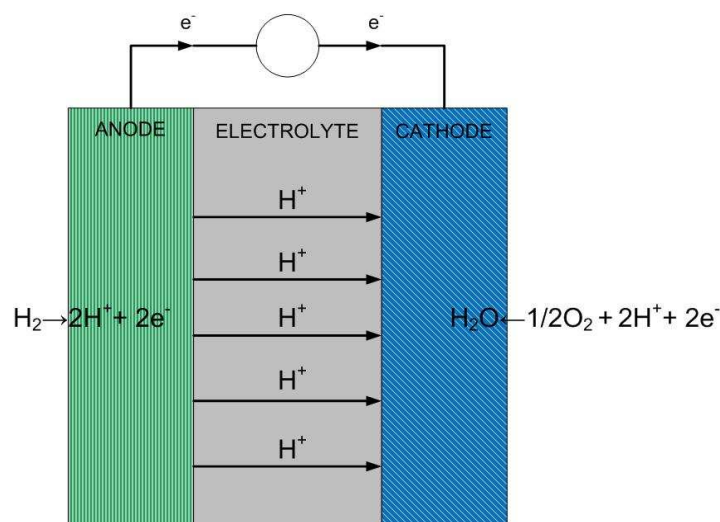
e)

**Fig. V.17** – Coupes polies du système galvanique, a), b) et c)  
Clichés après passage du méthane d) et e)

Phase avec le contraste le plus foncé : pores  
Phase avec le contraste intermédiaire : Ni  
Phase avec le contraste le plus claire : BCY15  
Flèches rouges : nanotubes de carbone

### V.3 Valorisation du système : Anode à reformage interne d'une pile à combustible P.C.F.C (Protonic Conducting Fuel Cell)<sup>1</sup>

#### V.3.1 Rappel du fonctionnement d'une P.C.F.C



**Fig. V.18** – Schéma d'une P.C.F.C

Les principales piles à combustibles actuellement développées sont les Proton Exchange Membrane Fuel Cell (P.E.M.F.C) et les Solid Oxid Fuel Cell (S.O.F.C). Les premières sont limitées à une température de fonctionnement inférieure à 120°C. En effet, au-delà de celle-ci, l'électrolyte en polymère se déshydrate et se dégrade, empêchant les entités ioniques de migrer. Cette température maximale de fonctionnement est problématique, dans la mesure où elle limite les cinétiques de réactions aux électrodes, d'où la nécessaire utilisation de catalyseurs onéreux qui, dans le cas du platine, sont empoisonnés par la présence de quelques ppm de CO dans l'atmosphère de travail. Les S.O.F.C fonctionnent dans une gamme de température allant de 800°C à 1000°C. Pour ces piles, l'électrolyte utilisé autorise la migration des ions oxonium. Néanmoins, ces températures élevées entraînent une perte de stabilité chimique et mécanique sur le long terme. En effet, on peut observer des phénomènes de diffusion entre les électrodes et l'électrolyte qui, s'ajoutant aux effets de fatigue thermomécanique, provoquent la dégradation des propriétés électrochimiques.

Aussi, les recherches actuelles se concentrent sur l'élaboration des P.C.F.C, qui utilisent une pérovskite, comme matériau d'électrolyte, présentant des propriétés de conduction protonique entre 500°C et 800°C. Ce type de piles possède ainsi de nombreux avantages :

- La formation d'eau se déroule à la cathode, empêchant ainsi la dilution du combustible ;

<sup>1</sup> Ce concept d'anode à reformage interne par craquage a fait l'objet d'un dépôt de brevet français en 2008.

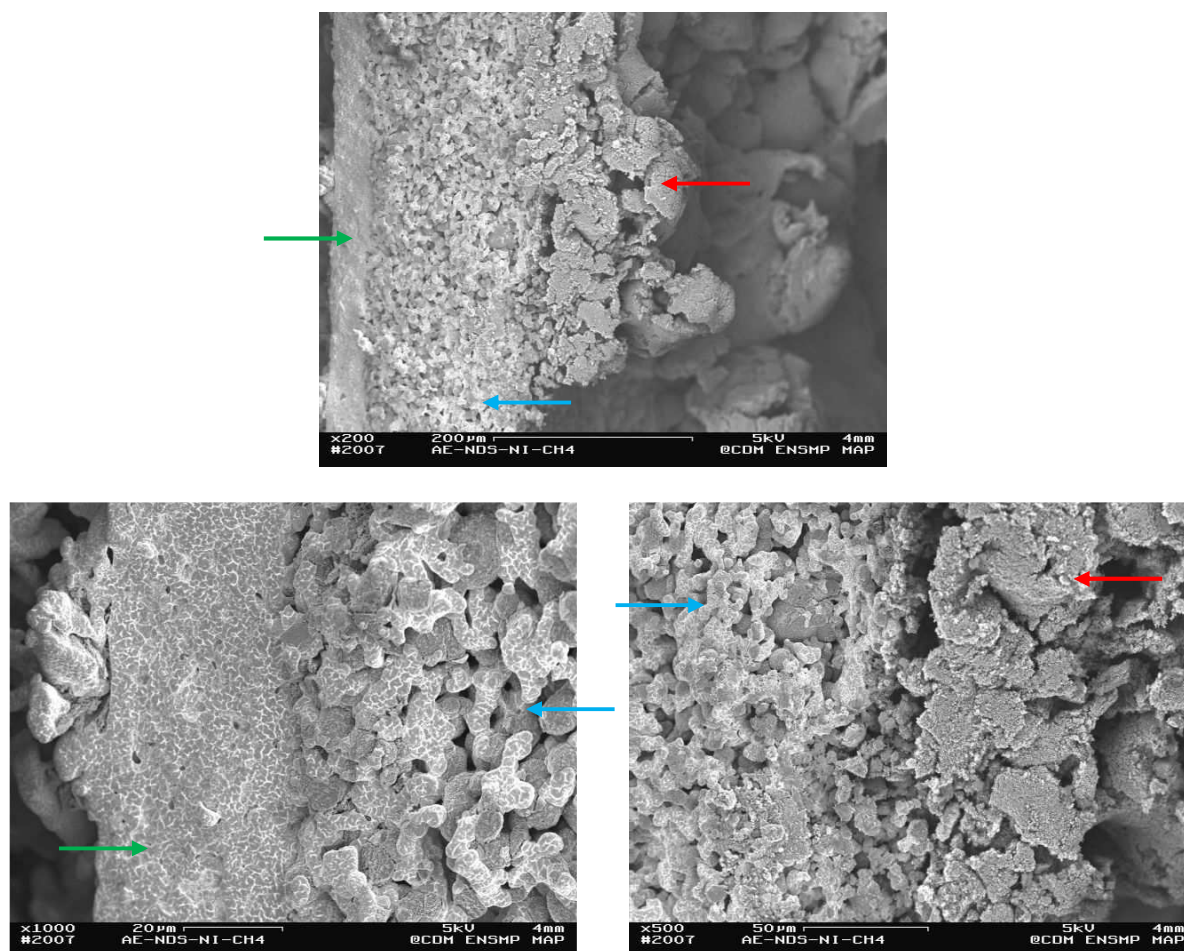


- Les catalyseurs disponibles sont économiquement plus intéressants et plus stables vis-à-vis de CO ;
- La possibilité d'alimenter le système via un système de reformage interne.

On se propose donc dans cette partie de démontrer la faisabilité de ce dernier point, en étudiant l'élaboration d'une anode à reformage interne de P.C.F.C à partir des travaux qui précèdent.

### V.3.2 Anode à reformage interne

Au vu de l'utilisation des matériaux pour l'élaboration du système en fonctionnement galvanique, et des propriétés physiques mis en jeu, on peut considérer les membranes de reformage et de séparation comme étant respectivement une anode (BCY15/Ni) et un électrolyte (BCY15) de P.C.F.C. Par conséquent, le système peut jouer le rôle d'une anode capable de reformer le méthane en dihydrogène, en s'affranchissant des problèmes de dépôt de carbone, car étant capable de séquestrer ce dernier sous forme de nanotubes. Elle permet ensuite d'oxyder l'hydrogène et de conduire les protons et les électrons formés.



**Fig. V.19** – Anode de P.C.F.C à reformage interne et séquestration de carbone

Flèches rouges : nanotubes de carbone

Flèches bleues : anode P.C.F.C

Flèches vertes : électrolyte P.C.F.C

## V.4 Récupération et valorisation des nanofilaments

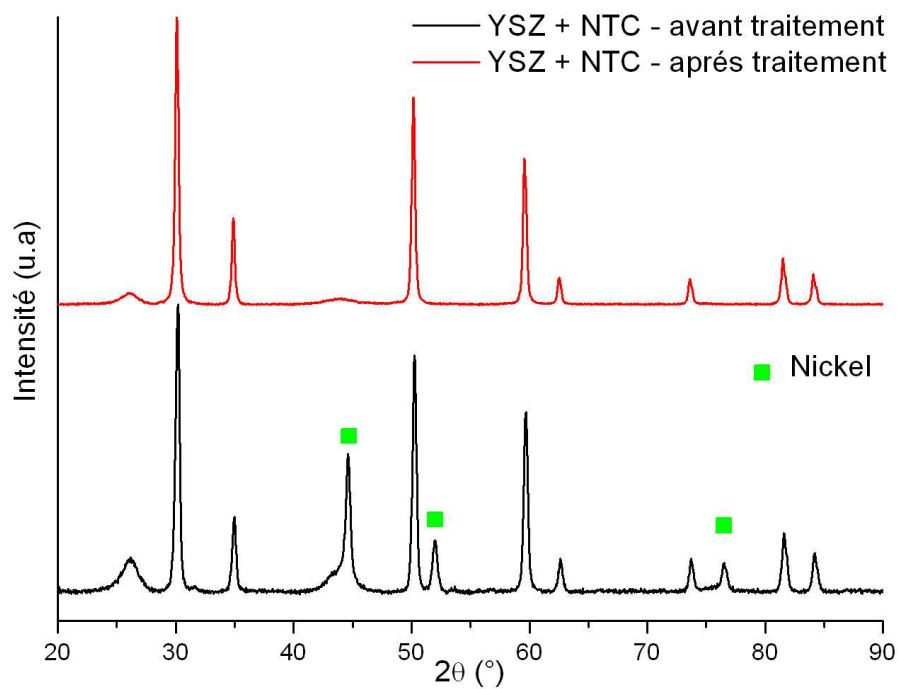
De ce qui précède, il vient que la problématique de la gestion des nanotubes au cours du craquage doit être abordée. En effet, sur le long terme, ces composés carbonés peuvent provoquer le recouvrement des points triples, inhibant ainsi l'oxydation du dihydrogène. Ils peuvent également être la source d'une diminution importante de la tenue mécanique des membranes poreuses en générant des contraintes internes importantes due à leur croissance. Enfin, ils peuvent devenir un obstacle ralentissant le cheminement de l'hydrogène. Ces phénomènes conduisent donc à s'interroger sur les méthodes nécessaires pour la récupération et la valorisation de ces nanofilaments de carbone.

### V.4.1 Récupération des nanofilaments

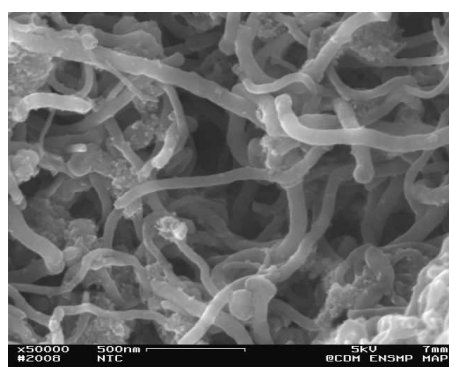
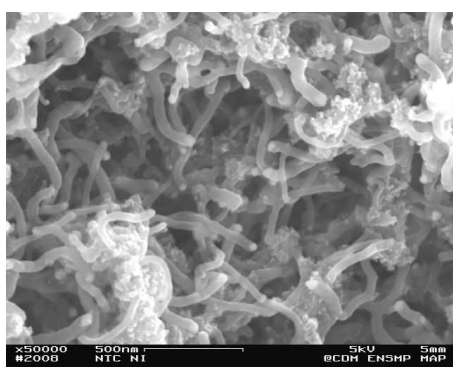
Le traitement de récupération le plus simple consiste à monter le système suffisamment en température, sous air, pour éliminer l'ensemble des produits carbonés. Cette solution efficace, provoquerait, en revanche, une nette diminution de l'intérêt de la mise en œuvre d'un tel système. En effet, ce dernier rejetterait alors des émissions de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CO}$  et perdrait donc sa fonction de séquestration de carbone. Sur les échantillons préparés au sein du laboratoire, la récupération des nanofibres de carbone à la surface des membranes s'effectue manuellement relativement aisément

### V.4.2 Valorisation des nanofilaments

Afin de valoriser les nanofilaments, on doit éliminer la particule catalytique présente à leurs sommets par une opération de purification. Ceci est aisément réalisé par un traitement sous  $\text{HNO}_3$  à une température proche de  $100^\circ\text{C}$ . Les diffractogrammes avant et après ce traitement sont présentés sur la **Fig. V.20.a** : ils montrent la disparition complète des pics correspondant au nickel après attaque chimique. Les clichés M.E.B, (cf **Fig. V.20.b**), obtenus en contraste d'électrons secondaires (à gauche) et d'électrons rétro-diffusés (à droite), avant et après traitement, confirment également la disparition des particules catalytiques en bout des tubes de carbone.



a)



b)

**Fig. V.20** – Comparaison des NTC par D.R.X a) et M.E.B b) avant et après le traitement chimique



Ce paragraphe permet donc de valider la faisabilité du système de production et de purification de l'hydrogène, en mode non-galvanique et galvanique. Le procédé permet de coupler les différents étages les uns aux autres, avec pour chacun un niveau de porosité approprié. Le procédé, utilisé dans ces travaux, de l'étape de synthèse des poudres par coprécipitation jusqu'à celle de leur mise en forme par co-coulage en bandes et co-frittage, est donc viable. On montre également que la récupération et la purification des résidus carbonés obtenus sont aisément envisageables par l'utilisation d'un gaz de purge suivie d'un traitement chimique simple. Les possibles futures applications de ces nanotubes sont actuellement en très nette progression [90], et montrent que leur valorisation ne constitue pas un frein pour ce système producteur d'hydrogène. Ainsi, l'utilisation de composites élaborés à partir de nanotubes et de céramiques ou de polymères pourrait être intéressante, dans un futur proche, par exemple en tant que bouclier contre les ondes électromagnétiques. Etant données leurs surfaces spécifiques très élevées, ces structures carbonées possèdent également des possibilités d'application comme supports de catalyse. Ils peuvent probablement présenter également des propriétés d'adsorption relativement élevées pour éventuellement le stockage de gaz tels que  $H_2$  [91],  $CO$  ou  $CO_2$  [92]. Des simulations, réalisées sur leurs propriétés mécaniques, montrent que ces composés pourraient, à moyen terme, remplacer certains matériaux à très hautes tenues mécaniques avec un gain de masse extrêmement important. On peut, notamment, envisager le remplacement des matériaux généralement utilisés dans la conception de la carrosserie des voitures et du fuselage des avions, avec à la clé une économie au niveau de la consommation en carburant non négligeable, et une possibilité du contrôle de santé de ces structures par des capteurs de résistivité.

Cependant, diverses problématiques restent à résoudre. Celles liées à la percolation de chacune des phases mise en jeu restent notamment en suspens. Une caractérisation par microtomographie X semble être la technique idéale pour contrôler, optimiser et vérifier cet aspect. De plus, l'étape d'imprégnation par la suspension en nanodiamants doit être également soumise à une étude plus approfondie. En effet, la question de la limite de pénétration de ce dépôt au sein de la porosité de la membrane de reformage doit ainsi être posée. En effet, plus la surface de ce dépôt est importante, plus la réaction du craquage du méthane est élevée. En revanche, le recouvrement de la surface des pores présents au sein de l'étage de reformage entraîne, irrémédiablement, une diminution de la densité des points triples. Aussi, cet aspect doit subir une étude d'optimisation sur des paramètres du procédé tels que la concentration de la suspension, le temps d'imprégnation ou encore la porosité de cette membrane. Enfin, la dernière perspective de ces travaux concerne la mise en place d'une manipulation permettant de mesurer les performances de ces deux systèmes. Ce pilote, qui doit être capable de contrôler l'ensemble des paramètres d'entrée, n'est actuellement pas encore disponible. Afin de palier ce manque, une simulation numérique est donc proposée dans le chapitre VI.



# **CHAPITRE VI :**

## **Modèle Numérique du Système de Production et de Purification d'Hydrogène**

VI.1	Géométrie du problème .....	- 162 -
VI.2	Hypothèses .....	- 163 -
VI.3	Description des phénomènes .....	- 164 -
VI.3.1	Membrane de reformage .....	- 164 -
VI.3.2	Membrane de séparation .....	- 168 -
VI.3.3	Membrane de récupération .....	- 168 -
VI.4	Les conditions initiales et limites .....	- 169 -
VI.4.1	Les conditions initiales .....	- 169 -
VI.4.2	Les conditions aux limites .....	- 169 -
VI.5	Récapitulatif du modèle .....	- 171 -
VI.6	Validation du modèle .....	- 173 -

Ce paragraphe concerne la mise en place d'un modèle numérique permettant de simuler le comportement de ce système de production et de purification d'hydrogène. Cependant, face au manque de données concernant les phénomènes électrochimiques se déroulant en présence des matériaux le composant, ce modèle reste largement perfectible. L'intérêt d'une simulation dans le cadre de ces travaux réside dans la difficulté de mettre en œuvre une manipulation capable de contrôler les nombreux paramètres pouvant intervenir dans les performances de ce système tri-membranaire. De plus, un plan d'expérience prenant en compte l'ensemble de ces paramètres et permettant l'optimisation de ce système deviendrait très rapidement important et fastidieux à mettre en place.

Le modèle présenté dans ce paragraphe consiste à simuler les différents phénomènes physico-chimiques qui se déroulent dans un système composé de trois membranes qui sont :

- la membrane de reformage
- la membrane de séparation
- la membrane de récupération

Ainsi, il prend en compte les phénomènes de transport de charges et de matière, ainsi que les réactions chimiques et électrochimiques associées. Le logiciel utilisé est Comsol Multiphysics qui permet de résoudre, par une méthode s'appuyant notamment sur les éléments finis [93], les équations représentant les différents bilans de masse et de charge en incluant, également, les lois représentant les phénomènes de transport en milieu poreux. Ce modèle traite le problème en deux dimensions et en régime permanent.

La première étape de la modélisation sous Comsol Multiphysics consiste à représenter la géométrie du système étudié, ensuite, à établir les différentes hypothèses à prendre en compte pour simplifier la simulation, puis enfin à choisir les lois décrivant les différents phénomènes physico-chimiques. Il convient, ensuite, de prendre en compte l'ensemble des réactions chimiques et/ou électrochimiques qui peuvent intervenir dans les bilans de masse et de charge, et qui sont responsables, entre autres, de l'apparition des termes d'accumulation. Enfin, la dernière étape consiste à déterminer les conditions limites de chaque phénomène afin de permettre au logiciel de converger vers la résolution du problème.

### VI.1 Géométrie du problème

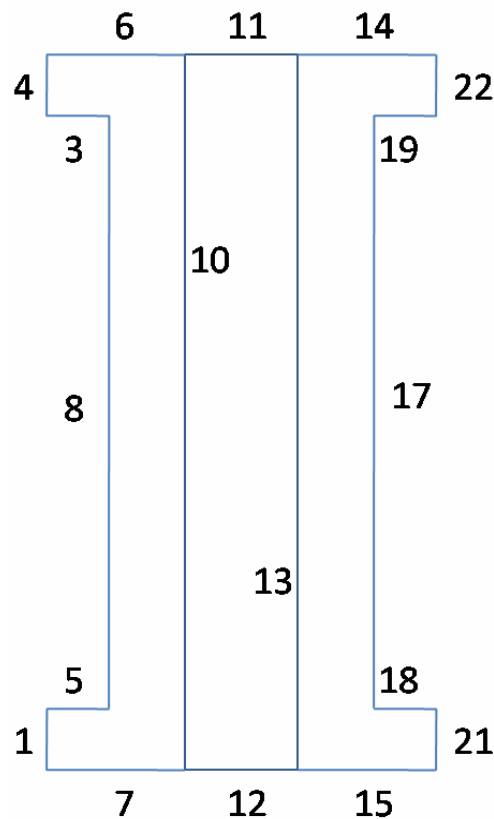
La géométrie, adoptée pour la simulation de ce système, est présentée sur la **Fig. VI.1**) et doit faire apparaître trois domaines : un premier compartiment, A, correspondant à la membrane poreuse de reformage, un second, B, simulant le comportement de la membrane de séparation et le dernier, C, également poreux permettant de récupérer et d'évacuer l'hydrogène filtré. Le système modélisé fonctionne en mode galvanique car les performances, présentées dans la littérature [94] pour des membranes de séparation biphasées, utilisant des cermets, demeurent plus faibles que les membranes de séparation monophasé fonctionnant en mode non-galvanique.

On suppose que le méthane entre via la frontière 1 et qu'un mélange gazeux constitué de  $\text{CH}_4 / \text{H}_2$  sort par la frontière 4, ce deuxième gaz étant produit au cours du craquage de l'hydrocarbure. Sous l'effet, d'un générateur de tension, l'hydrogène peut s'oxyder au niveau de la frontière 10 pour former des protons et des électrons. Ces derniers sont acheminés par le circuit électrique extérieur vers la frontière 13. Les protons passent, quant à eux, à travers la

membrane de filtration pour ensuite se réassocier avec les électrons et former l'hydrogène. On impose également un gaz vecteur, par exemple l'azote, entrant par la frontière 22 et permettant l'évacuation de l'hydrogène filtré. Par conséquent, on trouve un mélange constitué par  $H_2 / N_2$  en sortie, frontière 21. La tension nécessaire au système pour permettre l'oxydation et la réassociation de l'hydrogène est imposée au niveau des frontières 8 et 17, la première jouant ainsi le rôle d'anode et la seconde de cathode.

Les dimensions du système qui sont adoptées pour cette simulation sont les suivantes :

- Hauteur du système : 2 mm
- Epaisseur des membranes poreuses : 0.25 mm
- Epaisseur de la membrane de séparation : 1mm
- Hauteur des arrivées et des sorties de gaz : 0.75 mm
- Hauteur des collecteurs de courant : 1 mm



**Fig. VI.1** – Géométrie adoptée pour la modélisation

## VI.2 Hypothèses

On suppose que les différents gaz pris en compte peuvent tous être considérés comme des gaz parfaits. On fait l'hypothèse que les réactions électrochimiques dans ce système se déroulent uniquement aux interfaces membranes poreuses-membrane dense (frontière 10 et 13). La membrane de reformage et la membrane de récupération de l'hydrogène filtré sont considérées comme des milieux dits stationnaires, dont les caractéristiques morphologiques, telles que la porosité et la perméabilité, sont uniformes dans le volume. On admet également que la membrane de séparation est totalement hydratée, et qu'elle ne subit aucune déshydratation au cours du temps, n'altérant donc pas la conduction protonique.

Les limites de ce modèle se situent principalement au niveau de la prise en compte de la densité de courant créée. En effet, comme on l'a précisé dans les hypothèses, on considère que les réactions électrochimiques ont lieu simplement aux interfaces membranes poreuses-membrane dense. Ce choix est adopté pour des raisons de temps de calcul. Or, en réalité, microscopiquement, ces réactions ont lieu au niveau de tous les points triples situés à l'intérieur des membranes poreuses. Par conséquent, à travers le modèle ici proposé, la membrane de reformage peut être considérée comme simplement conductrice électronique, ce qui n'est que partiellement exact. Comme déjà indiqué, un aspect fortement limitant dans l'élaboration de cette simulation réside dans la faible disponibilité dans la littérature de certains paramètres électrochimiques concernant BCY 15 et, notamment, pour ce qui concerne les densités de courants d'échange. De plus, en fonctionnement sous hydrogène, la stabilité des performances en termes de conduction électrique de ce matériau n'est également pas connue. Enfin, l'impact de la croissance des nanotubes de carbone sur le vieillissement mécanique de la membrane de reformage, ainsi que sur l'augmentation de la perte de charge des gaz engendrée au sein de la porosité, n'est pas pris en compte.

### VI.3 Description des phénomènes

#### VI.3.1 Membrane de reformage

##### VI.3.1.a Réaction chimique

La membrane de reformage est élaborée à partir d'un cermet BCY15/Ni poreux. Celle-ci est recouverte de particules de nickel, qui servent de catalyseur pour la réaction de craquage du méthane.



La cinétique de cette réaction, dans le cas d'une catalyse par du nickel, est décrite dans le Chapitre I et peut être représentée par la loi (VI.2).

$$r_{H_2,M} = 2 \times \frac{k_M^+ \times K_{CH_4} \times (p_{CH_4} - \frac{1}{K_M^*} \times p_{H_2}^2)}{(1 + \frac{1}{K_R''} \times p_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} \times p_{CH_4})^2} \quad (VI.2)$$

$r_{H_2,M}$  est exprimé en mol de  $H_2$ /g de catalyseur /h.  $k_M^+$ ,  $K_{CH_4}$  et  $K_R''$  sont définies comme des constantes de vitesse, précédemment explicitées lors de l'étude cinétique de la réaction de craquage du méthane. Ainsi, les travaux de Snoeck et de Froment [7] montrent que ces constantes peuvent être définies via les relations (VI.3.a), (VI.3.b) et (VI.3.c), avec une concordance correcte vis-à-vis des résultats expérimentaux. R et T représentent alors, respectivement, la constante des gaz parfaits et la température du milieu.

$$k_M^+ = 25040 \times \exp\left(-\frac{58893}{R \times T}\right) \quad (VI.3.a)$$

$$K_{CH_4} = 0,21 \times \exp\left(-\frac{567}{R \times T}\right) \quad (VI.3.b)$$



$$K_R'' = 5,18 \times 10^7 \times \exp\left(-\frac{133210}{R \times T}\right) \quad (\text{VI.3.c})$$

Le coefficient d'équilibre  $K_M^*$  est établi pour différentes pressions de méthane fixées.

$$p_{CH_4} = 1.5 \text{ bar} \quad K_M^* = \exp(116.1/R) \times \exp(-100765/(R \times T)) \quad (\text{VI.4.a})$$

$$p_{CH_4} = 5.0 \text{ bar} \quad K_M^* = \exp(156.1/R) \times \exp(-134230/(R \times T)) \quad (\text{VI.4.b})$$

$$p_{CH_4} = 10.0 \text{ bar} \quad K_M^* = \exp(164.7/R) \times \exp(-141900/(R \times T)) \quad (\text{VI.4.c})$$

### VI.3.1.b Bilan de matière

Le bilan massique, effectuée sur la membrane de reformage, est exposé dans l'équation (VI.5).  $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>) et  $M$  (kg/mol) représentent, respectivement, la masse volumique et la masse molaire du mélange gazeux. Elles sont définies par les relations (VI.6.a) et (VI.6.b). Le terme de gauche dans ce bilan est représentatif du transport des gaz au sein de la membrane, tandis que celui de droite concerne l'accumulation de matière. Ce transport peut être exprimé par deux termes correspondant d'une part au transport des gaz par diffusion et d'autre part par convection. Le terme d'accumulation peut, quant à lui, être positif ou négatif, suivant l'espèce considérée.

$$\nabla \cdot \left[ -\rho \times w_i \times \sum_j D_{i(j),eff,tot} \times \left\{ \frac{M}{M_j} \left( \nabla w_j + w_j \times \frac{\nabla M}{M} \right) + (x_j - w_j) \times \frac{\nabla p}{p} \right\} + w_i \times \rho \times u \right] = R_i \quad (\text{VI.5})$$

$$M = \sum_i x_i \times M_i \quad (\text{VI.6.a})$$

$$\rho = \sum_i x_i \times M_i \times \frac{p}{R \times T} \quad (\text{VI.6.b})$$

$w_i$  et  $x_i$  sont respectivement les fractions massiques et molaires de l'espèce  $i$ ,  $p$  la pression du milieu exprimée en pascal (Pa) et  $u$  la vitesse du mélange gazeux considéré en m/s.

- Transport par diffusion

Pour d'écrire le mode de transport par diffusion, on utilise une écriture de type Stefan-Maxwell qui est bien adaptée à la problématique des mélanges gazeux. Un coefficient de diffusion apparent total, noté  $D_{i(j),eff,tot}$  [95], est utilisé dans la relation de diffusion de Stefan-Maxwell, afin de prendre en compte la diffusion binaire ainsi que la diffusion de type Knudsen. Celles-ci peuvent agir simultanément au cours du fonctionnement de ce système. La relation (VI.7) permet de relier ces trois constantes.

$$\frac{1}{D_{i(j),eff,tot}} = \frac{1}{D_{i,j,eff}} + \frac{1}{D_{i,knu,eff}} \quad (\text{VI.7})$$

$D_{i,j,eff}$  et  $D_{i,knu,eff}$  sont respectivement les coefficients de diffusion apparents binaire et de Knudsen. Les relations (VI.8.a) et (VI.8.b) permettent de calculer ces deux coefficients.

$$D_{i,j,eff} = \left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \times D_{i,j} \quad (VI.8.a)$$

$$D_{i,knu,eff} = \left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \times D_{i,Knu} \quad (VI.8.b)$$

$D_{i,j}$  et  $D_{i,Knu}$ ,  $\varepsilon$  et  $\tau$  sont respectivement le coefficient de diffusion binaire, le coefficient de diffusion de Knudsen, la porosité et la tortuosité du milieu considéré. La méthode de Fuller [96] est particulièrement recommandée aux hautes températures, afin d'obtenir une expression définissant le coefficient de diffusion binaire de deux gaz  $i$  et  $j$ . Ainsi,  $D_{i,j}$  peut être déterminé à partir de la relation (VI.9) [96].

$$D_{i,j} = \frac{0.143 \times 10^{11} \times T^{1.75}}{p \times M_{i,j}^{0.5} \times \left[ V_i^{1/3} + V_j^{1/3} \right]^2} \quad \text{avec } M_{i,j} = 2 \times \frac{M_i \times M_j}{M_i + M_j} \quad (VI.9)$$

$p$  représente, de nouveau, la pression du milieu, toujours exprimée en pascal;  $M_i$  et  $M_j$  sont les masses molaires des gaz  $i$  et  $j$  (g/mol) et  $V_i$  et  $V_j$  sont les volumes de diffusion définis par Fuller et qui sont exposés dans le tableau VI.1).

Espèce gazeuse	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Volume de diffusion de Fuller	25.14	6.12	13.1

**Tab. VI.1** - Volume de diffusion de Fuller [96]

Le coefficient de diffusion de Knudsen peut être, quant à lui, déterminé à partir de la relation (VI.10) [c] où  $rp$  est le rayon moyen des pores de la membrane.

$$D_{i,Knu} = 97 \times rp \times \left( \frac{T}{M_i} \right)^{0.5} \quad (VI.10)$$

- Transport par convection

Le second terme présent dans l'équilibre massique (VI.5) est un terme convectif. La vitesse apparaissant dans celui-ci peut être déterminée grâce à la loi de Darcy (VI.11) qui s'applique dans le cas des transports des gaz dans un milieu poreux.

$$u = -\frac{kp}{\eta} \times \nabla p \quad (VI.11)$$

$u$  représente la vitesse du gaz,  $kp$  la perméabilité du milieu poreux,  $\eta$  la viscosité dynamique du gaz et  $p$  la pression du gaz (Pa). La loi de Darcy est valable dans le cas d'un nombre de Reynolds faible et en régime stationnaire.  $kp$  est un coefficient qui dépend des caractéristiques de la membrane poreuse (granulométrie, forme des grains, répartition et forme des pores et porosité intergranulaire). On peut déterminer ce coefficient  $kp$  par la relation suivante :

$$kp = \frac{\varepsilon^2}{hk \times ap^2 \times (1 - \varepsilon)^2} \quad (VI.12)$$

$\varepsilon$  représente la porosité de la membrane,  $hk$  la constante de Kozeny. Cette dernière est considérée comme égale à 5, en émettant l'hypothèse que les grains à partir desquels est élaborée la membrane sont sphériques.  $ap$  est l'aire spécifique de ces grains définie par la relation  $ap = \frac{6}{dp}$ , où  $dp$  représente le diamètre des grains.

- Accumulation

Le terme  $Ri$  (kg/m<sup>3</sup>/s) du bilan massique (VI.5) représente un terme de création de matière dans le cas de l'hydrogène, et peut être exprimé selon la relation (VI.13).

$$R_{H_2} = \frac{r_{H_2,M} \times M_{H_2} \times m_{catalyseur}}{3600} \quad (VI.13)$$

$m_{catalyseur}$  (g) représente la masse de catalyseur utilisé pour cette réaction.

Finalement, l'équation, en régime permanent, dans le cas de l'hydrogène, permettant de déterminer sa distribution massique peut s'écrire sous la forme de l'équation (VI.14).

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left[ -\rho \times w_{H_2} \times \sum_j D_{H_2}(j), eff, tot \times \left\{ \frac{M}{M_j} \left( \nabla w_j + w_j \times \frac{\nabla M}{M} \right) + (x_j - w_j) \times \frac{\nabla p}{p} \right\} - w_{H_2} \times \rho \times \frac{kp}{\eta} \times \nabla p \right] \\ = \\ \frac{r_{H_2,M} \times M_{H_2} \times m_{catalyseur}}{3600} \end{aligned} \quad (VI.14)$$

### VI.3.1.c Phénomènes électriques

Sous l'effet d'une tension électrique appliquée au système, une distribution des potentiels, notés  $\phi r$ , apparaît au sein de la membrane et peut être déterminée par l'équation de la conservation de charge. Cette dernière est obtenue à partir de la loi d'Ohm locale.

$$\nabla (-\sigma r \times \nabla \phi r) = 0 \quad (VI.15)$$

$\sigma r$  (S/m) représente la conductivité électronique de la membrane de reformage. Celle-ci est la conséquence de la présence de la phase de nickel au sein du cermet. Or, la valeur de cette conductivité ne peut pas être identique pour un objet massif et une phase percolante en nickel comme dans la membrane de reformage. Aussi, afin de corriger cet aspect, il est décidé d'utiliser, d'une manière analogue aux coefficients de diffusion des gaz, une conductivité électronique apparente notée  $\sigma r, eff$  définie par :

$$\sigma r, eff = \left( \frac{fvr}{\tau r} \right) \times \sigma r \quad (VI.16)$$

$fvr$  et  $\tau r$  représentent respectivement la fraction volumique et la tortuosité de la phase nickel dans la membrane de reformage.

### VI.3.2 Membrane de séparation

Au sein de la membrane de séparation, hormis le phénomène électrique simulé via la loi d'Ohm introduite ci-dessus, aucun autre aspect physico-chimique n'est à prendre en compte, et notamment ceux concernant le transport de gaz. La distribution de potentiels électriques, notés  $\phi_m$ , peut être déterminée par la relation (VI.17).

$$\nabla (-\sigma_m \times \nabla \phi_m) = 0 \quad (\text{VI.17})$$

La conductivité protonique de la membrane de séparation est évaluée dans le chapitre IV), par spectroscopie d'impédance, et peut être modélisée sous la forme d'une loi d'Arrhenius, comme décrite dans la relation (VI.18). Cette conductivité ne nécessite pas de correction, contrairement à  $\sigma_r$  car la membrane de séparation est apparentée à un objet massif.

$$\sigma_m = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \quad (\text{VI.18})$$

$$A = 0.02 \text{ S/cm}$$

$$E_a = 18.2 \text{ kJ/mol}$$

### VI.3.3 Membrane de récupération

Le comportement de la membrane de récupération du dihydrogène filtré, qui est également élaborée à partir d'un cermet BCY15/Ni, est traité de la même manière que la membrane de reformage, à l'exception de la réaction de craquage du méthane. On retrouve ainsi un bilan massique avec la diffusion de type Stephan-Maxwell, mais avec un mélange gazeux  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , associée, de nouveau, avec un terme convectif. La seule différence dans ce bilan se situe donc au niveau du terme d'accumulation qui est pris égal à zéro. Enfin, concernant les phénomènes électriques, on considère une nouvelle fois la loi d'Ohm locale (VI.19.b) pour simuler le comportement de cette membrane.

$$\nabla \bullet \left[ -\rho \times w_{\text{H}_2} \times \sum_j D_{\text{H}_2}(j), \text{eff}, \text{tot} \times \left\{ \frac{M}{M_j} \left( \nabla w_j + w_j \times \frac{\nabla M}{M} \right) + (x_j - w_j) \times \frac{\nabla p}{p} \right\} - w_{\text{H}_2} \times \rho \times \frac{k p}{\eta} \times \nabla p \right] = 0 \quad (\text{VI.19.a})$$

$$\nabla (-\sigma_a \times \nabla \phi_a) = 0 \quad (\text{VI.19.b})$$

De la même manière que pour  $\sigma_r$ , la conductivité électronique au sein de la membrane de récupération,  $\sigma_a$ , doit être corrigée par la fraction volumique de nickel et la tortuosité de cette phase.

## VI.4 Les conditions initiales et limites

### VI.4.1 Les conditions initiales

Les conditions initiales à préciser, au sein du logiciel, n'ont pas réellement de sens physique ; en effet, dans le cadre de cette simulation, le problème est considéré uniquement en régime permanent. Néanmoins, ces conditions initiales sont importantes dans la mesure où rentrer une valeur nulle peut empêcher le calcul de débiter. Ainsi, il suffit de fixer arbitrairement les conditions initiales afin qu'elles ne soient pas fantaisistes, typiquement 0.001 au lieu de 0, pour permettre au logiciel d'entamer la modélisation du problème.

### VI.4.2 Les conditions aux limites

#### VI.4.2.a Loi d'Ohm

On applique une tension aux bornes du système pour permettre l'oxydation de l'hydrogène ainsi que le transport des électrons. Ainsi, aux frontières 8 et 17, un potentiel électrique, respectivement  $V_r$  et  $V_a$ , est imposé dont la différence est égale à la tension utilisée par le générateur de tension. Aux frontières 10 et 13 se déroulent les réactions électrochimiques qui donnent naissance à des courants électriques dont la cinétique est prise en compte par la loi de Butler-Volmer, (VI.21.a) et (VI.21.b).



$$j_r = j_{or} \times \left( \exp\left( -\frac{\alpha_r \times F}{R \times T} \times \eta_r \right) - \exp\left( \frac{(1 - \alpha_r) \times F}{R \times T} \times \eta_r \right) \right) \quad (\text{VI.21.a})$$

$$j_a = j_{oa} \times \left( \exp\left( -\frac{\alpha_a \times F}{R \times T} \times \eta_a \right) - \exp\left( \frac{(1 - \alpha_a) \times F}{R \times T} \times \eta_a \right) \right) \quad (\text{VI.21.b})$$

Ces densités de courants faradiques  $j_r$  et  $j_a$  sont exprimées en  $A/m^2$ . Les surtensions notées  $\eta_r$  et  $\eta_a$  sont définies respectivement comme la différence de potentiel entre la membrane de reformage et celle de séparation ainsi qu'entre la membrane de récupération et celle de séparation comme le montrent les relations (VI.22.a) et (VI.22.b)

$$\eta_r = \phi_r - \phi_m - E_{r_0} \quad (\text{VI.22.a}) \qquad \eta_a = \phi_a - \phi_m - E_{r_0} \quad (\text{VI.22.b})$$

$E_{r_0}$  représente le potentiel de la membrane à l'équilibre, plus précisément lorsque aucun courant ne circule, et  $F$  la constante de Faraday. Les autres paramètres sont les facteurs de symétrie  $\alpha_r$  et  $\alpha_a$ , la densité de courant d'échange  $j_{or}$  et  $j_{oa}$ , également exprimée en  $A/m^2$ . Ces constantes caractéristiques de la réaction électrochimique en présence de BCY15 peuvent être déterminées à partir des droites de Tafel, mais ne sont actuellement pas disponibles pour ce matériau.

### VI.4.2.b Diffusion de Stephan-Maxwell et convection

Aux frontières 1 et 22, la composition des gaz d'entrée est imposée via leurs fractions molaires ou massiques. Aux interfaces 10 et 13, la condition limite appliquée est un flux massique  $N_i$  ( $i = r$  ou  $a$ ). Connaissant les densités de courants aux interfaces, ce dernier peut être calculé à partir de la loi de Faraday :

$$Nr = \frac{j_r \times M_{H_2}}{n_{e^-} \times F} \quad (VI.23.a) \quad Na = \frac{j_a \times M_{H_2}}{n_{e^-} \times F} \quad (VI.23.b)$$

$M$  correspond à la masse molaire de l'espèce prise en compte,  $n_{e^-}$  aux nombres d'électrons intervenant dans la réaction électrochimique.

### VI.4.2.c Loi de Darcy

On impose aux entrées de gaz, frontières 1 et 22, une pression notée respectivement  $P_{in}$  et  $P_{a2}$ . En sortie, on considère que les gaz sont à pression ambiante. Aux frontières 10 et 13, on impose une vitesse de gaz qui dépend du flux de matière créée ou consommé et, par conséquent, qui est fonction également de la densité de courant calculée précédemment par la relation de Butler-Volmer :

$$u_r = \frac{Nr}{\rho_{gaz}} = \frac{j_r \times M_{H_2}}{n_{e^-} \times F \times \rho_{gaz}} \quad (VI.24.a) \quad u_a = \frac{Na}{\rho_{gaz}} = \frac{j_a \times M_{H_2}}{n_{e^-} \times F \times \rho_{gaz}} \quad (VI.24.b)$$

Avec :

$$\rho_{rgaz} = \frac{x_{H_2} r \times M_{H_2} + x_{CH_4} \times M_{CH_4}}{R \times T} \times p \quad (VI.25.a)$$

$$\rho_{agaz} = \frac{x_{H_2} a \times M_{H_2} + x_{H_2O} \times M_{H_2O}}{R \times T} \times p \quad (VI.25.b)$$

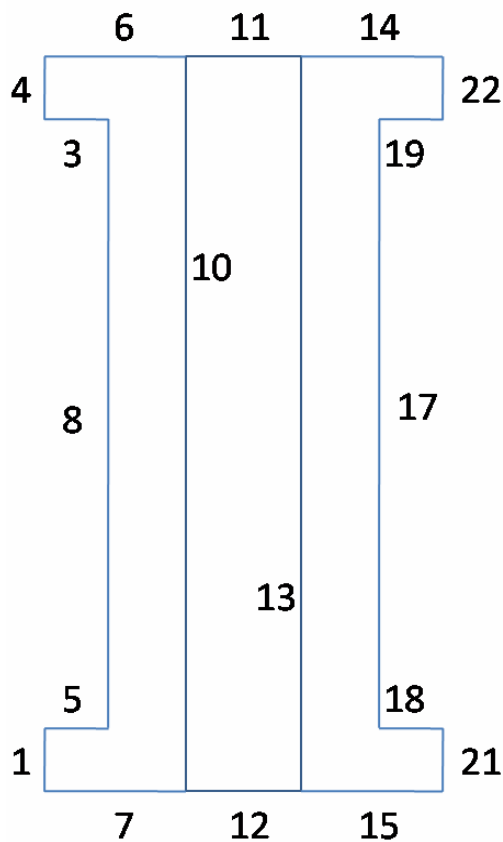
### VI.4.2.d Conclusion

En résumé, en connaissant la tension appliquée au système ainsi que la morphologie des phases responsables du transport de charges, on peut connaître exactement la distribution de potentiels électriques au sein des trois membranes. Par conséquent, on peut également déterminer les courants faradiques créés par les réactions électrochimiques qui se déroulent au niveau des différentes interfaces : membrane poreuse - membrane dense. A partir de ces courants, on peut connaître les flux massiques consommés ainsi que les vitesses des différents mélanges gazeux aux interfaces situées du côté des membranes poreuses.



## VI.5 Récapitulatif du modèle

Les différentes conditions aux limites à incorporer sont résumées dans le tableau VI.2. Les constantes à adopter dans le modèle, celles à établir expérimentalement ainsi que les paramètres d'entrée sont consignés respectivement dans les tableaux VI.3, VI.4 et VI.5. Le solveur de ce modèle est construit afin que les calculs se concentrent, dans un premier temps, exclusivement sur la résolution des lois d'Ohm afin d'obtenir la distribution des potentiels dans les trois membranes. A partir de ces résultats, le logiciel peut ensuite évaluer les surtensions aux interfaces, et par conséquent les densités de courant créées. Il dispose alors de toutes les conditions aux limites pour pouvoir mener à bien le calcul des autres variables du modèle.



	Loi d'Ohm	Diffusion-convection	Loi de Darcy
Frontière 1		wH2r_in	P <sub>H2r_in</sub>
Frontière 4			P <sub>H2r_out</sub>
Frontière 8	Vr		
Frontière 10	Jr	Nr	ur
Frontière 13	ja	Na	ua
Frontière 17	Va		
Frontière 21			P <sub>H2a_out</sub>
Frontière 22		wH2a_in	P <sub>H2a_in</sub>

**Tab. VI.2** – Récapitulatif des conditions aux limites et aux interfaces

Constantes du modèle	Valeurs	Définitions	Unités
F	96487	Constante de Faraday	C.mol <sup>-1</sup>
R	8.314	Constante des gaz parfaits	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
M <sub>H2</sub>	0.002	Masse molaire	kg.mol <sup>-1</sup>
M <sub>H2O</sub>	0.018	Masse molaire	kg.mol <sup>-1</sup>
M <sub>CH4</sub>	0.016	Masse molaire	kg.mol <sup>-1</sup>
VH2	6.12	Volume de diffusion	
VH2O	13.1	Volume de diffusion	
VCH4	25.14	Volume de diffusion	

**Tab. VI.3** – Constantes utilisées pour la modélisation

Constantes du modèle	Définitions	Unités
jor	Densité de courant d'échange	$A.m^{-2}$
joa	Densité de courant d'échange	$A.m^{-2}$
$\alpha_r$	Facteur symétrie	
$\alpha_a$	Facteur symétrie	
$\epsilon_r$	Porosité	
$\tau_r$	Tortuosité	
dpr	Diamètre des pores	M
$\mu_r$	Viscosité du fluide	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
$\epsilon_a$	Porosité	
$\tau_a$	Tortuosité	
dpa	Diamètre des pores	M
$\mu_a$	Viscosité du fluide	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
Km	Conductivité	$S.m^{-1}$
Kr	Conductivité	$S.m^{-1}$
$E_{r_0}$	Potentiel à l'équilibre	V
$E_{a_0}$	Potentiel à l'équilibre	V

**Tab. VI.4** – Constantes à déterminer expérimentalement

Les indices *r*, *m*, *a* correspondent respectivement à la membrane de reformage, la membrane de séparation et la membrane de récupération.

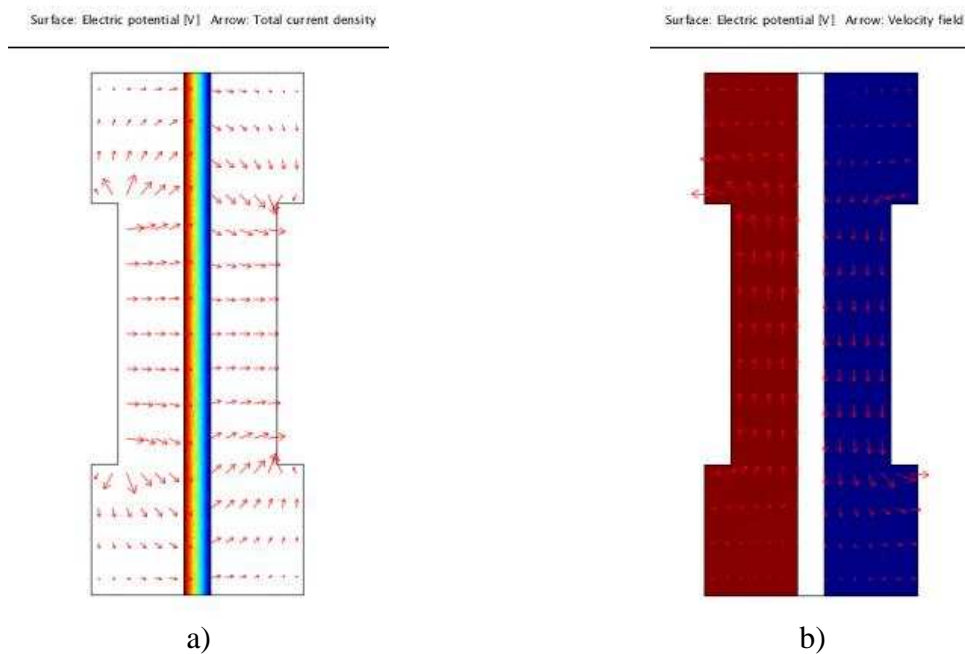
Constantes du modèle	Définitions	Unités
$V_r$ (V)	Potentiel	V
$V_a$ (V)	Potentiel	V
wH2r_in	Fraction massique d'entrée	
wH2a_in	Fraction massique d'entrée	
$P_{H_2r\_in}$	Pression d'entrée	Bar
$P_{H_2a\_in}$	Pression d'entrée	Bar
$P_{H_2r\_out}$	Pression de sortie	Bar
$P_{H_2a\_out}$	Pression de sortie	Bar
H	Hauteur	M
$\epsilon_r$	Epaisseur de la membrane de reformage	M
$\epsilon_m$	Epaisseur de la membrane de récupération_cathode	M
$\epsilon_a$	Epaisseur de la membrane de récupération_cathode	M

**Tab. VI.5** – Paramètres d'entrée du modèle

Les indices *r*, *m*, *a* correspondent respectivement à la membrane de reformage, la membrane de séparation et la membrane de récupération.

## VI.6 Validation du modèle

La **Fig. VI.2.a)** représente la distribution de potentiel électrique au sein de la membrane de séparation ainsi que le sens du courant créé lors du fonctionnement du système. La **Fig. VI.2.b)** représente la distribution de potentiel électrique au sein de la membrane de reformage et de récupération, ainsi que le sens de déplacement des mélanges gazeux. On peut vérifier que la distribution de potentiels électriques, sur l'ensemble du système, est bien soumise à un gradient, même si celui-ci est moins visible concernant les membranes extérieures, à cause de l'échelle adoptée. On peut remarquer, également, la continuité des potentiels au niveau des deux interfaces membrane poreuse – membrane. Le sens du courant créé par le déplacement des porteurs de charge est correctement orienté de la membrane de reformage vers celle de récupération. Enfin, le déplacement des gaz est également correctement orienté, prouvant ainsi que la loi de Darcy est logiquement respectée au sein du modèle.



**Fig. VI.2. –**

*Distribution du potentiel électrique membrane dense, Orientation de la densité de courant a)  
Distribution du potentiel électrique membranes poreuses, Orientation de la vitesse des gaz b)*

La convergence du modèle, permettant d'obtenir les résultats exposés sur la **Fig. VI.2**), est atteinte avec des valeurs, adoptées pour les constantes du tableau VI.4, qui ne sont pas fixées arbitrairement. En effet, celles-ci respectent l'ordre de grandeur, préalablement établi pour d'autres gaz et/ou matériaux, lors de différents travaux concernant la simulation de piles à combustible de type S.O.F.C [97] [98]. Lorsque des constantes plus adaptés à notre système seront précisément connues, il sera alors possible de déterminer les performances de chaque étage et notamment:

- La production d'hydrogène de la membrane de reformage
- Le flux de perméation de la membrane de séparation

Cette simulation numérique permettra en outre d'optimiser de nombreux paramètres intervenant dans l'élaboration de ce système. Ainsi, les dimensions de chaque étage, ainsi que certaines données microstructurales comme la tortuosité et la fraction volumique des pores, pourront être établies afin d'améliorer les performances. Les conditions de fonctionnement permettant le rendement maximal de ce couplage de trois membranes pourront être également déterminées. De plus, une simulation à l'échelle microscope pourra être envisagée ; celle-ci pourrait être mise en œuvre à partir de la reconstruction en 3D des clichés 2D des étages de reformage et de récupération provenant de caractérisations en microtomographie X. Cette reconstruction peut être prise en charge par Comsol Multiphysics au prix d'un temps de calcul relativement important. Cette simulation permettra, entre autres, d'optimiser la densité de points triples et de revenir à la composition de la barbotine à préparer afin d'obtenir la microstructure idéale pour les bandes poreuses.







## **Conclusion et Perspectives**

Le présent travail a permis de concevoir un système de production d'hydrogène ne rejetant pas de gaz à effet de serre, et fonctionnant à des températures modérées (400-550°C) très significativement inférieures aux dispositifs de reformage classique tels que le vaporeformage ou l'oxydation partielle d'hydrocarbures (800-1000°C). Ce dispositif couple intimement deux étages : le premier permettant à partir du méthane de produire l'hydrogène, et le second de purifier ce dernier. Ces deux étages sont en céramique, l'un poreux, en zircone imprégnée d'un catalyseur et d'un support de catalyse en nanodiamants, siège des réactions de reformage, l'autre dense, en pérovskite du type cérate de baryum conductrice de protons. Le carbone formé est séquestré de façon efficace sous forme de nanotubes de carbone, en amont de la membrane de reformage, sans altération notable des sites catalytiques. Ces structures carbonées sont aisément valorisables.

Ces travaux se sont concentrés sur les différentes étapes menant à la conception de cet objet :

- Synthèse de poudres
- Mise en œuvre des poudres
- Validation du concept
- Simulation du système

La méthode de synthèse choisie ici pour le matériau de la membrane de filtration fut la coprécipitation par l'oxalate d'ammonium. Cette voie de chimie douce a permis d'obtenir des résultats en termes de frittage et de performances électriques du matériau bien meilleurs que ceux obtenus via les réactions solide-solide usuelles. Les différentes caractérisations ont permis de comprendre et d'optimiser ce mode opératoire. De plus, elles ont également autorisé la détermination du matériau le plus apte pour la membrane de filtration. Ce choix s'est logiquement porté vers le BCY15 qui, bien que moins bon conducteur électrique que le BCY20, présentait une meilleure aptitude au frittage et à la densification, caractéristique essentielle pour obtenir une membrane étanche aux éventuels gaz issus de l'étage de reformage. Les résultats exposés ont également mis en évidence certaines particularités dans le comportement des pérovskites. En effet, à l'issue de leur synthèse, il apparaît une seconde phase ténue, dont la nature n'a pas pu être déterminée définitivement. La tentative d'optimisation de cette méthode de synthèse n'a pas conduit à la détermination exacte des conditions optimales permettant de faire disparaître cette phase parasite, ni de comprendre l'éventuel rôle joué par celle-ci dans la densification et les performances électriques de ces matériaux. Enfin, le changement, à 400°C, et la diminution du comportement électrique, à 550°C, des pérovskites sous hydrogène humidifié, n'ont pas pu également être compris définitivement. Aussi, afin de compléter cette étude, il faudra s'attacher à pouvoir répondre aux questions suivantes :

- Quelles sont les solubilités des différents cations mis en jeu lors des synthèses ?
- Quelle est la composition du surnageant en fin de synthèse ?
- Nature et rôle exacte de la phase parasite sur la densification et/ou les performances électriques ?
- Y-a-t'il changement de structure cristalline des  $\text{BaCe}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-\alpha}$  aux alentours de 350°C ?

Le procédé de coulage en bande, pour la mise en œuvre de ces poudres a donné des résultats extrêmement satisfaisants. En effet, il a permis d'obtenir les deux étages avec les morphologies souhaitées, poreuse et dense, respectivement pour les membranes de reformage et de filtration. Le coulage a aussi été utilisé avec succès pour le couplage de ces deux membranes afin de former un unique objet à double fonction. Cependant, la composition des barbotines et les cycles de frittage sont perfectibles ; un effort en ce sens permettra une amélioration sensible des caractéristiques morphologiques, et donc des propriétés du système final.

Ces travaux ont également permis de valider le concept sous-tendu par ce système de production d'hydrogène capable de séquestrer les résidus carbonés sous forme de nanotubes. La solution consistant à utiliser un squelette poreux d'YSZ, puis de l'imprégner par une suspension de nanodiamants et par une solution de chlorure de nickel a permis de s'affranchir du problème de l'élaboration, par les méthodes conventionnelles, d'une membrane en nanodiamants. Les expériences réalisées ont confirmé que les nanodiamants pouvaient être utilisées en tant que support de catalyse. Ces manipulations ont également permis de mettre en évidence les caractéristiques nécessaires pour déterminer l'aptitude d'un matériau à jouer le rôle de support de catalyse :

- Surface spécifique importante ;
- Présence de groupements fonctionnels oxygénés à en surface ;
- Inertie chimique vis-à-vis du méthane.

Cependant, des comparaisons avec des matériaux confirmés en tant que support de catalyse laissent entrevoir le travail important restant à accomplir sur la préparation de ces nanoparticules pour devenir compétitives. Les manipulations effectuées ici ont, en outre, montré qu'un étage de reformage disposant d'un support de catalyse efficace, pouvait fonctionner pour des températures extrêmement basses, soit 350°C, prouvant ainsi leur intérêt en terme de gain d'énergie, par rapport aux autres procédés industriels.

Enfin, un outil de simulation numérique a été mis en place pour jeter les bases de l'optimisation de la fabrication de ce système, et pour déterminer les conditions opératoires les plus adéquates. Ce modèle tient compte des phénomènes de transport gazeux, électriques et chimiques qui sont actifs dans ce système. Il a été validé pour des cas simples, mais son utilisation se heurte pour le moment au manque de données caractéristiques des différents matériaux composant la membrane duale.



# **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] Formation of amorphous carbon nanotubes on ordered mesoporous silica support, A.H. Lu, W. Schmidt, S.D. Tatar, B. Spliethoff, J. Popp, W. Kieffer, F. Schüth, , Carbon, Volume 43, Issue 8, pp. 1811-1814, (2005).
- [2] On the reaction mechanism of CO<sub>2</sub> reforming of methane over a bed of coal char, M. Haghighi, Z.Q. Sun, J.H. Wu, J. Bromly, H. Ling Wee, E. Ng, Y. Wang and D.K. Zhang, Proceedings of the Combustion Institute, Volume 31, Issue 2, pp. 1983-1990, (2007).
- [3] Synthèse par voie catalytique et caractérisation de composites nanotubes de carbone – métal – oxyde. Poudres et matériaux denses, E. Flahaut, Doctorat Sciences des Matériaux, Université Paul Sabatier Toulouse, Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, (1999).
- [4] Carbon fibers based on C<sub>60</sub> and their symmetry, M.S Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Physical Review. B, Volume 45, pp. 6234-6242, (1992).
- [5] Physics of carbon nanotubes, M.S Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Carbon, Volume 33, pp. 883-891, (1995).
- [6] Filamentous Growth of Carbon Through Benzene Decomposition, A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, Journal of Crystal Growth, Volume 32, pp. 335-349, (1976).
- [7] Kinetic Study of the carbon filament formation by methane cracking on a nickel catalyst, J.W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles, Journal of Catalysis, Volume 169, pp. 250-262, (1997).
- [8] Metal-support interaction effects on the growth of filamentous carbon over Co/SiO<sub>2</sub> catalysts, X. Li, Y. Zhang, K.J. Smith, Applied Catalysis A: General, Volume 264, pp. 81-91, (2004).
- [9] Why are carbon filaments tubular?, G.G. Tibbetts, Journal of Crystal Growth, Volume 66, Issue 3, pp. 632-638, (1984).
- [10] Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene, R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, Journal of Catalysis, Volume 30, Issue 1, pp. 86-95, (1973).
- [11] Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics, I. Suelves, M.J. Lazaro, R. Moliner, B.M. Corbella, J.M. Palacios, International Journal of Hydrogen Energy, (2004).
- [12] Ni / SiO<sub>2</sub> and Fe / SiO<sub>2</sub> catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition, M.A. Ermakova, D.Y. Ermakov, Catalysis Today, Volume 77, Issue 3, pp. 225-235, (2002).
- [13] Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon: Part I; Nickel catalysts, M.A. Ermakova, D.Y. Ermakov, G.G. Kuvshinov, Applied Catalysis A : General, Volume 201, Issue 1, pp. 61-70, (2000).



- [14] Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>, A. Venugopal, S. Naveen Kumar, J. Ashok, D. Hari Prasad, V. Durga Kumari, K.B.S. Prasad, M. Subrahmanyam, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 12, pp. 1782-1788, (2007).
- [15] Production of hydrogen and carbon nanofibers by thermal decomposition of methane using metal catalysts in a fluidized bed reactor, J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro, Y. Echegoyen, J.M. Palacios, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 18, pp. 4821-4829, (2007).
- [16] Improvement of activity and stability of Ni – Mg – Al catalysts by Cu addition during hydrogen production by catalytic decomposition of methane, A. Monzón, N. Latorre, T. Ubieto, C. Royo, E. Romeo, J.I. Villacampa, L. Dussault, J.C. Dupin, C. Guimon, M. Montieux, Catalysis Today, Volume 116, Issue 3, pp. 264-270, (2006).
- [17] Production of CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni–Cu–alumina catalysts, J. Chen, Y. Li, Z. Li and X. Zhang, Applied Catalysis A: General, Volume 269, Issues 1-2, pp. 179-186, (2004).
- [18] Novel Ni catalysts for methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers, Y.Li., B. Zhang, X. Xie, J. Liu, Y. Xu and W. Shen, Journal of Catalysis, Volume 238, Issue 2, Volume 10, pp. 412-424, (2006).
- [19] Hydrogen production via catalytic decomposition of methane, T.V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C.C. Chusuei, A.Klinghoffer, D.W. Goodman, Journal of Catalysis, Volume 199, pp. 9-18, (2001).
- [20] Hydrogen production by catalytic decomposition of methane, N. Shah, D. Panjala, G. Huffman, Energy and Fuels, Volume 15, pp. 1528-1534, (2001).
- [21] Preparation and evaluation of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane: Influence of operating conditions on catalyst performance, G.B. Nuernberg, H.V. Fajardo, D.Z. Mezalira, T.J. Casarin, L.F.D. Probst, N. L.V. Carreño, Fuel, Volume 87, Issues 8-9, pp. 1698-1704, (2008).
- [22] Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/ SiO<sub>2</sub> : catalyst deactivation and regeneration, R. Aiello, J.E. Fiscus, H.C. Loye, M. D. Amiridis, Applied Catalysis A: General, Volume 192, Issue 2, pp. 227-234, (2000).
- [23] Preparation and evaluation of porous nickel-alumina spheres as catalyst in the production of hydrogen from decomposition of methane, R. M. Almeida, H.V. Fajardo, D.Z. Mezalira, G.B. Nuernberg, L.K. Noda, L.F.D. Probst, N.L.V. Carreño, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 259, Issues 1-2, pp. 328-335, (2006).
- [24] Hydrogen Production via Catalytic Decomposition of Methane, T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. Klinghoffer, D. W. Goodman, Journal of Catalysis, Volume 199, Issue 9–18, pp. 9-18,(2001).

- [25] Non-stationary catalytic cracking of methane over ceria-based catalysts: Mechanistic approach and catalyst optimization, E. Odier, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Catalysis Today*, Issues 1-4, Volume 127, pp. 230-237, (2007).
- [26] Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen, A. Konieczny, K. Mondal, T. Wiltowski, P. Dydo, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 1, pp. 264-272, (2008).
- [27] Effect of process conditions on the synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane, S. Zhan, Y. Tian, Y. Cui, H. Wu, Y. Wang<sup>c</sup>, Sh. Ye, Y. Chen, *China Particuology*, Volume 5, Issue 3, pp. 213-219, (2007).
- [28] Hydrotalcite type anionic clays: Preparation, properties and applications, F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today*, Volume 11, Issue 2, pp. 173-301, (1991).
- [29] Deactivation of Copper Nickel Catalysts Due to Changes in Surface Composition, N.M. Rodriguez, M.S. Kim, R.T.K. Baker, *Journal of Catalysis*, Volume 140, Issue 1, pp. 16-29, (1993).
- [30] Oxidized diamond as a simultaneous production medium of carbon nanomaterials and hydrogen for fuel cell, K. Nakagawa, M.A. Yamagishi, H.A. Nishimoto, N.O. Ikenaga, T. Suzuki, T. Kobayashi, M. Nishitani-Gamo, T. Ando *Chemistry Materials*, Volume 15, pp. 4571-4575, (2003).
- [31] Hydrogen production from methane for fuel cell using oxidized diamond-supported catalysts, K. Nakagawa, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 30, pp. 201-207, (2005).
- [32] Oxidized Diamond Supported Ni Catalyst for Synthesis Gas Formation from Methane, K. Nakagawa, H. Nishimoto, Y. Enoki, S. Egashira, N. Ikenaga, T. Kobayashi, M. N.-Gamo, T. Ando, and T. Suzuki, *Chemical Letters*, pp. 460-461, (2001).
- [33] Diamond-supported metal catalyst: a novel medium for hydrogen production from methanol decomposition, K. Nakagawa, T. Hashida, C. Kajita, N.O. Ikenaga, T. Kobayashi, M. Nishitani-Gamo, T. Suzuki, T. Ando, *Catalysis letters*, Volume 80, Issue 3-4, pp. 161-164, (2002).
- [34] On the development of proton conducting materials for technological applications, K.D. Kreuer, *Solid State Ionics*, Volume 97, pp. 1-15, (1997).
- [35] Development of proton-conducting membranes for separating hydrogen from gas mixtures, S. E. Dorris, U. Balachandran, (1996).
- [36] A Quantum Molecular Dynamics Study of Proton Conduction Phenomena in BaCeO<sub>3</sub>, W. Münch, G. Seifert, K.D. Kreuer, J. Maier, *Solid State Ionics*, Volume 86-88, pp. 647-652, (1996).
- [37] A Quantum Molecular Dynamics Study of the Cubic Phase of BaTiO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub>, W. Münch, G. Seifert, K.D. Kreuer, J. Maier, *Solid State Ionics*, Volume 97, pp. 39-44, (1997).

- [38] The high temperature proton conductor  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ , T. Shimada, C. Wen, N. Taniguchi, J. Otomo, H. Takahashi, *Journal of Power Sources*, Volume 131, Issue 1-2, pp. 289-292, (2004).
- [39] Protonic conduction in Zr-substituted  $\text{BaCeO}_3$ , K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, Volume 138, pp. 91-98, (2000).
- [40] Electrochemical studies on ionic conduction in Ca-doped  $\text{BaCeO}_3$ , H. Iwahara, T. Mori and T. Hibino *Solid State Ionics*, Volume 79, pp. 177-182, (1995).
- [41] Simultaneous doping with  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  for  $\text{Ba}^{2+}$ - and  $\text{Ce}^{4+}$ -sites in  $\text{BaCeO}_3$  and the ionic conduction, G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, Volume 120, Issue 1-4, pp. 51-60, (1999).
- [42] Transport properties of  $\text{BaCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  mixed conductors for hydrogen separation, J. Guan, S. E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, *Solid State Ionics*, Volume 100, pp. 45-52, (1997).
- [43] Ionic conduction and nonstoichiometry in non-doped  $\text{Ba}_x\text{CeO}_{3-\alpha}$ , G. Ma, H. Matsumoto, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, Volume 122, Issue 1-4, pp. 237-247, (1999).
- [44] Ionic conduction in  $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ , L. Qiu, G. Ma, D. Wen, *Solid State Ionics*, Volume 166, Issue 1-2, pp. 69-75, (2004).
- [45] Preparation of Nd-doped barium cerate through different routes, F. Chen, O. T. Sørensen, G. Meng, D. Peng, *Solid State Ionics*, Volume 100, Issue 1-2, pp. 63-72, (1997).
- [46] High temperature proton NMR study of yttrium doped barium cerates *Solid State Communications*, H. Maekawa, Y. Ukei, K. Morota, N. Kashii, J. Kawamura, T. Yamamura, Volume 130, Issues 1-2, , pp. 73-77, (2004).
- [47] Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ , A.K. Azad, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, Volume 178, Issue 7-10, pp. 635-640, (2007).
- [48] The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate, D. Shima, S. M. Haile, *Solid State Ionics*, Volume 97, Issue 1-4, pp. 443-455, (1997).
- [49] Chemical solution deposition prepared dense proton conducting Y-doped  $\text{BaZrO}_3$  thin films for SOFC and sensor devices, T. Schneller, T. Schober, *Solid State Ionics* Volume 164, pp. 131– 136, (2003).
- [50] Chemical stability and proton conductivity of doped  $\text{BaCeO}_3$ – $\text{BaZrO}_3$  solid solutions, K. H. Ryu, S. M. Haile, *Solid State Ionics*, Volume 125, Issue 1-4, pp. 355-367, (1999).
- [51] Investigation of n-type electronic defects in the protonic conductor  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ , U. Reichel, R.R. Arons, W. Schilling, *Solid State Ionics*, SSI-10, Volume 86-88, pp. 639-645, (1996).

- [52] Synthesis, densification and electrical properties of strontium cerate ceramics, P.I. Dahl, R.H. Hilde, L. Lein, T. Grande, T. Norby, M.A. Einarsrud, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 27, Issue 16, pp. 4461-447, (2007).
- [53] Investigation of hydrogen oxidation reaction on a metal/perovskite proton conductor interface by impedance spectroscopy, D. Kek, N. Bonanos, *Vacuum*, Volume 61, Issue 2-4, pp. 453-457, (2001).
- [54] Synthesis and characterisation of Ni –  $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  cermet anodes for protonic ceramic fuel cells, G. C. Mather, F. M. Figueiredo, D. P. Fagg, T. Norby, J. R. Jurado, J. R. Frade, *Solid Ionics*, Volume 158, Issue 3-4, pp. 333-342, (2003).
- [55] Electrical conduction and hydrogen permeation through mixed proton-electron conducting strontium cerate membranes, X. Qi, Y.S. Lin, *Solid State Ionics*, Volume 130, pp. 149-156, (2000).
- [56] Proton conductive perovskite solid solutions with enhanced mechanical stability, T. Matzke, M. Cappadonia, *Solid State Ionics*, Volume 86-88, Issue 1, pp. 659-663, (1996).
- [57] High-temperature proton conductor  $\text{Sr}(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ : Preparation, sintering and electrical properties, J. Zhang, Z. Wen, S. Huang, J. Wu, J. Han, X. Xu, *Ceramics International*, (2007).
- [58] Conductivity studies of dense yttrium-doped  $\text{BaZrO}_3$  sintered at  $1325^\circ\text{C}$ , S.n Tao, J.T.S. Irvine, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 180, Issue 12, pp. 3493-3503, (2007).
- [59] Tubular high-temperature proton conductors: transport numbers and hydrogen injection, T. Schobert, *Solid State Ionics*, Volume 139, Issue n°1-2, pp. 95-104, (2001).
- [60] Hydrogen separation through the use of mixed oxygen ion and electron conducting membranes (I): theoretical analysis, S. Gopalan, C. Hengdong, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 29, pp. 1623-1629, (2004).
- [61] Mixed hydrogen ion-electronic conductors for hydrogen permeable membranes, T. Norby, Y. Larring, *Solid State Ionic*, Volume 136-137, pp. 139-148, (2000).
- [62] Ionic conduction and non-stoichiometry in  $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ , G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, Volume 110, pp. 103-110, (1998).
- [63] The high temperature proton conductor  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ , T. Shimada, C. Wen, N. Taniguchi, J. Otomo, H. Takahashi *Journal of Power Sources*, Volume 131, pp. 289-292, (2004).
- [64] The crystal structures and phase transitions in Y-doped  $\text{BaCeO}_3$  : their dependence on Y concentration and hydrogen doping, K. Takeuchi, C.K. Loong, J.W. Richardson, J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, *Solid State Ionics*, Volume 138, pp. 63-77, (2000).
- [65] Chemical stability and proton conductivity of doped  $\text{BaCeO}_3$  -  $\text{BaZrO}_3$  solid solutions, K.H. Ryu, S.M. Haile, *Solid State Ionics*, Volume 125, pp. 355-367, (1999).

- [66] Du choix du précurseur pour la synthèse de poudres d'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , S. Guillemet-Fritsch, P. Alphonse, C. Calmet, H. Coradin, P. Tailhades, A. Rousset, *Comptes-Rendus Chimie*, Volume 8, pp. 219-227, (2005).
- [67] The role of slip additives in tape-casting technology. I: Solvents and dispersants, R. Moreno, *American Ceramic Society bulletin*, Volume 71, Issue 10, pp. 1521-1531, (1992).
- [68] The role of slip additives in tape-casting technology. II: Binders and Plasticizers, R. Moreno, *American Ceramic Society bulletin*, Volume 71, Issue 10, pp. 1674-1684, (1992).
- [69] Chemical stability and proton conductivity of doped  $\text{BaCeO}_3$  -  $\text{BaZrO}_3$  solid solutions, K.H. Ryu, S.M. Haile, *Solid State Ionics*, Volume 125, pp. 355-367, (1999).
- [70] Elaboration et étude d'éléments pour piles à combustible à oxydes solides. O. Sanséau Doctorat Sciences et génie des matériaux, ENSMP - Centre des Matériaux P.M. Fourt, ENSMP, (2002).
- [71] Etude et réalisation par coulage en bande et co-frittage de cellules de pile à combustible à oxydes solides, A. Grosjean, Doctorat Sciences et génie des matériaux, ENSMP - Centre des Matériaux P.M. Fourt, ENSMP, (2004).
- [72] The effect of Dopants and A:B Site non stoichiometric on properties of perovskite-type proton conductors, J. Guan, S. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, *Journal Electrochemical Society*, Volume 145, Issue 5, pp. 1780-1786, (1998).
- [73] Electrochimie des solides, C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J. L. Souquet, *Grenoble Sciences*, (1994).
- [74] Synthèse par explosive et par choc de nanodiamant, J.B. Donnet, C. Lemoigne, T.K. Wang, C.M. Peng, M. Samirant, A. Eckhardt, *Bulletin de la Société chimique de France*, Volume 134, Issue 10-11, pp. 875-890, (1997).
- [75] Methane steam reforming for hydrogen production using low water-ratios without carbon formation over ceria coated Ni catalysts, J. Xu, C.M.Y. Yeung, J. Ni, F. Meunier, N. Acerbi, M. Fowles, S. C. Tsang, *Applied Catalysis A: General*, Volume 345, Issue 2, pp. 119-127, (2008).
- [76]  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts promoted with noble metals for production of hydrogen by methane steam reforming, L. Profeti, E. Ticianelli, E. Assaf; *Fuel*, Volume 87, Issue 10-11, pp. 2076-2081, (2008).
- [77] Catalytic stability of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  powder for methane steam reforming, Y. Ma, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano, *Applied catalysis B: Environmental*, Volume 80, Issue 1-2, pp. 15-23, (2008).
- [78] Comparative study of steam reforming of methane, ethane and ethylene on Pt, Rh and Pd supported on yttrium-stabilized zirconia, O. Graf, B. Mojet, J. Van Ommen, L. Lefferts, *Applied catalysis A : General*, Volume 332, Issue 2, pp. 310-317, (2007).

- [79] Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor, Y. Chen, Y.U. Wang, H. Xu, G. Xiong, *Applied catalysis B: Environmental*, Volume 81, Issue 3-4, pp. 283-294, (2008).
- [80] A novel catalyst with plate-type anodic alumina supports, Ni/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/alloy, for steam reforming of methane, L. Zhou, Y. Guo, Q. Zhang, M. Yagi, J. Hatakeyama, H. Li, J. Chen, M. Sakurai, H. Kameyama, *Applied Catalysis A: General*, Volume 347, Issue 2, pp. 200-207, (2008).
- [81] Composite catalytic materials for steam reforming of methane and oxygenates: Combinatorial synthesis, characterization and performance, V. Sadykov, N. Mezentsseva, G. Alikina, R. Bunina, V. Rogov, T. Krieger, S. Belochapkine, J. Ross, *Catalysis Today*, In Press, (2008).
- [82] De la solution à l'oxyde, J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *Savoirs Actuels*, Editions : CNRS, (1994).
- [83] Structural, electrical and transport properties of yttrium-doped proton-conducting strontium cerates, P. Pasierb, M. Wierzbicka, S. Komornicki, M.Rekas, *Journal of Power Sources*, Volume 173, pp.681-687, (2007).
- [84] Diffusional creep of BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> mixed conductors, K.C. Goretta, E.T. Park, J. Guan, U. Balachandran, S.E. Dorris, J.L. Routbort, *Solid State Ionics*, Volume 111, pp. 295-299, (1998).
- [85] Local environment of Barium, Cerium and Yttrium in BaCe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ceramic protonic conductors, F. Giannici, A. Longo, F. Deganello, A. Balerna, A.S. Arico, A. Martorana, *Volume 178, Issues7-10*, pp. 587-591, (2007).
- [86] Comparison of calcium doped barium cerate solid electrolytes prepared by different routes, S.D. Flint, R.C.T. Slade, *Solid State Ionics*, Volume 77, pp.215-221, (1995).
- [87] Vibrational normal modes of the D162H phase of BaCeO<sub>3</sub>: a critical comparison of force fields, F. Genet, S. Loridant, G. Lucazeau, *Journal Raman Spectroscopy*, Volume 28, pp. 255-276, (1997).
- [88] Raman spectroscopy of perovskite-type BaCexZr1-xO3 (0≤x≤1),I. Charrier-Cougoulic, T. Pagnier, G. Lucazeau, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 142, pp.220-227, (1999).
- [89] Elaboration by organic tape casting and co-sintering of anode/electrolyte half cells for protonic ceramic fuel cell (PCFC), R. Costa, J. Hafsaoui, A. Grosjean, M.H. Berger, D. Jeulin, A. Thorel, 10<sup>th</sup> ECerS (European Ceramic Society),(2007)
- [90] Synthesis and application of carbon nanotubes, Q. Zeng, Z; Li, Y. Zhou, *Journal of natural gas chelmistry*, Volume 15, pp. 235-246, (2006).
- [91] Hydrogen storage by carbon materials, R. Strobel, J. Garche, P.T. Mosley, L. Jorissen, G. Wolf, *Journal of Power Source*, Volume 159, pp.781-801, (2006).

- [92] CO<sub>2</sub> adsorption in single-walled carbon nanotubes, M. Cinke, L. Jing, C. W. Bauschlicher, A. Ricca, M. Meyyapan, Volume 376, Issue 5-6, pp.761-766, (2003).
- [93] Users guide Comsol Multiphysics, (2007)
- [94] Synthesis and characterization of proton-conducting oxides as hydrogen transport membranes, L. Li, E. Iglesias
- [95] The use of the dusty gas model for the description of mass transport with chemical reaction in porous media, J.W. Veldsink, R.M.J. Van Damme, G.F. Versteeg, W.P.M. Van Swaaij, The Chemical Engineering Journal, Volume 57, pp. 115-125, (1995).
- [96] Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modeling, B. Todd, J.B. Young, Journal of Source Power, Volume 110, pp. 186-200, (2002).
- [97] A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell components thickness, S.H. Chan, K.A. Khor, Z.T. Xia, Journal of Power Source, Volume 93, pp. 130-140, (2001).
- [98] Mathematical modeling of planar solid oxide fuel cells, M.M. Hussain, X. Li, J. Dincer, Journal of Power Sources, Volume 161, Issue 2, pp. 1012-1022 (2006).







## **Résumé :** *Membrane duale de reformage et filtration pour la production d'hydrogène par réaction de craquage*

Dans un contexte où les ressources fossiles se raréfient et deviennent de moins en moins compétitives économiquement, il apparaît nécessaire de diversifier l'offre et les vecteurs énergétiques. Parmi ceux-ci, l'hydrogène apparaît être l'un des plus prometteurs. Cependant, les verrous technologiques associés à sa production freinent considérablement son développement. Dans ce contexte, le travail réalisé ici concerne l'élaboration d'un système capable de produire de l'hydrogène pur à partir d'hydrocarbures, en particulier le méthane, en utilisant les réactions de craquage tout en séquestrant de façon très efficace le carbone formé. Le système se compose de trois membranes dont les fonctions respectives sont le reformage, la séparation et la restitution de l'hydrogène moléculaire. La première membrane est poreuse, et est élaborée à partir d'un cermet :  $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$  / nickel. La seconde est dense et peut être constituée simplement de  $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ , ou bien du même cermet que précédemment, suivant que le fonctionnement du système est galvanique ou non. La dernière membrane est de nature et morphologie identiques à la première. Ces trois membranes sont élaborées et couplées les unes aux autres par le procédé de co-coulage en bandes en milieux organique suivi par une étape de co-frittage. Plus précisément, sur la surface libre de la première membrane est déposé par voie humique un mélange de poudres  $X_j$  / Ni, où  $X_j$  et Ni sont respectivement un support de catalyse et le catalyseur pour la réaction du craquage du méthane ( $X_j = \text{CeO}_2$ , silice, nanodiamants, zéolithes,...). Ainsi, en alimentant ce système en méthane, en présence par exemple de  $\text{CeO}_2/\text{Ni}$  – le couple support/catalyseur le plus performant – la production d'hydrogène est possible et le carbone résultant se dépose sous forme de nanotubes dont le sommet porte la particule catalytique, ainsi toujours en contact du flux de méthane ; de ce fait, la désactivation du catalyseur est inhibée. Cette séquestration du carbone permet également de s'affranchir des rejets de  $\text{CO}_2$  et CO. L'hydrogène pénètre ensuite la porosité de la membrane et s'oxyde au niveau des points triples. En fonctionnement non galvanique, les protons et les électrons traversent la seconde membrane jusqu'à la troisième via, respectivement, le réseau percolant de  $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$  et de Ni. En fonctionnement galvanique, les électrons sont transportés jusqu'à la troisième membrane via un circuit électrique extérieur imposant une tension. Au niveau des points triples de la dernière membrane, électrons et protons se réassocient pour reformer de l'hydrogène pur. Ces travaux mettent en œuvre ces deux systèmes galvanique et non galvanique en explicitant les motivations dans le choix des différents matériaux utilisés. Grâce à la compréhension des divers phénomènes intervenant en cours de fonctionnement, un procédé relativement optimisé est ainsi mis en place pour réaliser ce système de production et de purification d'hydrogène. Enfin, un modèle numérique est proposé afin de contrôler l'influence de tous les paramètres pouvant intervenir dans les performances de cet objet.

**Mots-clés :** *reformage, craquage, hydrogène, nanomatériaux, pérovskite, nanotubes*

## **Summary :** *Reforming and filtration Dual membrane for the production of hydrogen by cracking reaction*

In a context of rarefaction and increasing of prices of fossil energetic resources, it is necessary to diversify the energetic offer. Hydrogen seems to be one of the most promising vectors, although technological matters associated to its production slow down its development. In this context, the present work aims at elaborating a system able to produce pure hydrogen from hydrocarbon, and in particular from methane. It is constituted of three membranes, which specific roles are reforming, separation and restitution of molecular hydrogen. The first membrane is porous and is made of a cermet  $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$  / nickel. The second one is dense and is elaborated either simply from  $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ , or from the same cermet as the first membrane, depending whether the system operates in a galvanic or in a non-galvanic mode. The last one is of the same nature and morphology as the first one. The three membranes are fabricated and coupled one with the others by the process called co-tape-casting in organic solvent followed by a step of co-sintering. More precisely, on the free surface of the first membrane a layer of a mixture of powders  $X_j$  / Ni, where  $X_j$  and Ni are respectively the support and the catalyst for methane cracking reaction ( $X_j = \text{CeO}_2$ , Silica, Nanodiamonds, zeolites,...), is deposited via a humid route. Then, by feeding with methane this system, with for example the presence of the highly efficient couple  $\text{CeO}_2/\text{Ni}$ , the production of hydrogen is made possible and deposited carbon atoms form nanotubes with Ni particles at their tops, which are then always in the methane flux, and which then do not suffer from deactivation. Hydrogen enters then in the porosity of the first membrane where it is oxidized when meeting with triple phases boundaries. In a non-galvanic system, protons and electrons can go through the second membrane, following the percolating proton and ion conducting paths, to reach the third membrane. In a galvanic system, electrons are transported toward the third membrane via an external circuit, which imposes a voltage. At the third membrane triple phase boundaries, electrons and protons recombine to form pure molecular hydrogen. These two systems galvanic and non galvanic have been designed and fabricated, and the motivation that has led to the choice of the materials used was given at each step of the process. Thanks to the comprehension of the different phenomena taking place during operating conditions, a rather optimized process leading to a system of production and purification of hydrogen was realized. Finally, a numeric model was developed, in order to tailor the influence of all the different parameters that may influence the performances of the object.

**Key-words:** *reforming, cracking, hydrogen, nanomaterials, pérovskite, nanotubes*